

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matija Galjer

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matija Galjer

**NANOŠENJE TITANATNIH NANOCIJEVI NA
STAKLENI SUPSTRAT
DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi povjerenstva: Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica
Prof. dr. sc. Juraj Šipušić
Izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, lipanj 2017.

Od srca zahvaljujem prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na dobroj volji, izdvojenom vremenu, strpljenju i savjetima prilikom izrade rada, kao i na inspiraciji, mentorstvu i cjelokupnom znanju i vještinama kojima me naučio. Zahvaljujem dr. sc. Ivi Mingi na pomoći i korisnim savjetima tokom izvođenja eksperimentalnog dijela diplomskog rada. Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Jeleni Macan na pomoći pri radu s pretražnim elektronskim mikroskopom. Hvala „Staklo-marketu Moguš“ na staklenim pločama koje su poslužile u eksperimentalnom dijelu rada. Hvala i svim ostalim djelatnicima Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije s kojima sam imao prilike surađivati, na dobrom društvu i iskustvu. Naposljetku, najljepša hvala obitelji, prijateljima i kolegama na ljubavi, podršci, ugodno provedenom vremenu i dobrim uspomenama tokom svih godina mog odrastanja i obrazovanja.

SAŽETAK

Nanotehnologija je područje koje neprestano donosi nova rješenja u raznim znanstvenim, tehnološkim, ekološkim i medicinskim djelatnostima. Nanodimenzionirani materijali posjeduju poneka drugačija svojstva od materijala makro-veličine. Ova specifična svojstva omogućuju korištenje nanočestica u posebne svrhe. Jedan od često korištenih nanodimenzioniranih materijala su titanatne nanocjevčice. One posjeduju neka izvanredna svojstva, kao što su fotokatalitička aktivnost i velika specifična površina. Sposobnost fotokatalize omogućuje korištenje titanatnih nanocjevčica u raznim procesima, primjerice obradi otpadnih voda. U izvedbi ovog procesa često se poseže za heterogenim katalitičkim reakcijama. Jedno od mogućih izvedbi heterogene katalize je korištenje slojeva katalizatora na čvrstom supstratu kako bi se izdvojile i razgradile toksične tvari iz otpadnih voda. Cilj ovog rada je sinteza i karakterizacija titanatnih nanocjevčica, te nanošenje istih na stakleni supstrat u kombinaciji s titanijevim n-butoksidom. Titanatne nanocjevčice pripremljene su hidrotermalnom sintezom te nanosene na stakleni supstrat pomoću oštrice s mogućnosti nanošenja sloja debljine 100 μm , bez korištenja isušujućih agensa. Promatran je utjecaj omjera količina titanatnih nanocjevčica i titanijevog n-butoksida na površinsku morfologiju, sastav faza, mehaničku stabilnost nanošenog filma i fotokatalitičku aktivnost titanatnih nanocjevčica. Karakterizacija filmova provedena je pomoću pretražne elektronske mikroskopije, optičke mikroskopije, rendgenske difrakcije, diferencijalne termičke analize (DTA), termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne termogravimetrijske analize (DTG), metode ljepljive trake, Infracrvne spektroskopije s Fourierovim transformacijama (FTIR), UV-Vis spektroskopije i difuzne reflektancijske spektroskopije (DRS). Fotokatalitička svojstva vrednovana su u procesu degradacije bojila - metilenskog modrila. Tanki filmovi pokazali su kompozitnu morfologiju umreženih titanatnih nanocjevčica zaglađenih gelom. Viši udjeli alkoksida doprinijeli su nastanku defekata i pukotina. Svi uzorci pokazali su fotokatalitičku aktivnost, a kao prihvatljiv kinetički model korišten je model pseudo-prvog reda. Brzina degradacije bojila bila je proporcionalna s prekrivenošću površine filmom i bila je veća za filmove s većim udjelom titanatnih nanocjevčica zbog afiniteta kationskih vrsta ka adsorpciji na površinu nanocjevčica.

Ključne riječi: Titanatne nanocjevčice, Tanki filmovi, Nanošenje oštricom, Fotokataliza

SUMMARY

Nanotechnology is a field which is constantly bringing new solutions to science, technology, ecology and medicine. Nanodimensional materials possess various properties which are different in comparison to the macromaterials. Due to these specific properties, usage of nanomaterials in special areas is possible. Titania nanotubes are nanoparticles which are often used. Titania nanotubes possess some of the rare-occurring properties, such as photocatalytic activity and great specific surface area. The possibility of photocatalysis enables for the titania nanotubes to be used in various processes, such as waste water treatment. Waste water treatment includes isolation and removal of the toxic components, or their conversion to non-toxic form. In this process, heterogenic catalysis is often used. One of the possible ways of catalysis performance is usage of solid catalyst on a solid substrate in form of a thin film.

The aim of this work was synthesis and characterization of titania nanotubes, and their deposition on the glass substrate in combination with titanium n-butoxide. Titania nanotubes were prepared *via* hydrothermal method, and deposited by doctor's blade with the optional thickness of the applied layer of 100 μm , without usage of drying agents. The effect of titania nanotubes to titanium n-butoxide ratio on surface morphology, phase composition, mechanical stability and photocatalytic activity were observed. Characterization was carried out *via* optical and scanning electron microscope, X-ray diffraction, Fourier-transformed infrared analysis (FTIR), Differential thermal analysis (DTA), Thermogravimetric analysis (TGA), Differential thermogravimetric analysis (DTG), Scotch-tape method and UV-Vis and Diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Photocatalytic properties were observed *via* degradation of methylene blue dye. Thin film showed composite surface morphology of titanate nanotube network which were smoothened out by gel. Higher ratios of alkoxide induced more cracks and defects to the surface. All prepared samples demonstrated efficient photocatalytic activity, pseudo-first order kinetic was found to be an acceptable model for photocatalytic dye degradation. The degradation of dye was proportional to the surface coverage and was increased for the films with greater amount of titania nanotubes due to the affinity of cationic species for adsorption on the surface of nanotubes.

Keywords: Titanate nanotubes, Thin films, Doctor's blade casting, Photocatalysis

SADRŽAJ:

1. Uvod	1
2. Opći dio	3
2.1. Nanočestice	4
2.1.1. Vrste nanočestica	6
2.1.1.1. Kvantne točke	7
2.1.1.2. Kvantne žice i nanocjevčice	8
2.1.1.3. Kvantne jame	9
2.1.2. Titanijev dioksid	10
2.1.3. Nanocjevčice titanijeva dioksida	11
2.1.3.1. Hidrotermalna sinteza nanocjevčica titanijeva dioksida ...	12
2.1.3.2. Svojstva nanocjevčica titanijeva dioksida	15
2.1.3.3. Primjena - bojom senzibilizirane solarne ćelije	15
2.1.3.4. Primjena - fotokataliza	17
2.1.3.5. Fotokatalitički sustav TiO_2 – metilensko modriilo	18
2.2. Nanošenje tvari na supstrat	19
2.2.1. Nanošenje uranjanjem	19
2.2.2. Nanošenje pomoću oštice	20
2.2.3. Ostale metode nanošenja	21
2.2.4. Staklo kao supstrat	22
2.3. Karakterizacija nanočestica	22
2.3.1. Pretražna elektronska mikroskopija	23
2.3.2. Optička mikroskopija	24
2.3.3. Rendgenska difrakcija	25
2.3.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama	26
2.3.5. Termičke metode	27
2.3.6. Analiza ljepljivom trakom	28
2.3.7. UV- Vis apsorpcijska spektrofotometrija.....	29
2.3.7.1. Difuzna reflektancijska spektroskopija	29

2.3.8. Image J računalni program	30
3. Eksperimentalni dio.....	31
3.1. Materijali i instrumenti	32
3.1.1. Materijali	32
3.1.2. Instrumenti	32
3.2. Priprava sustava TiO₂ nanočestice – staklo	33
3.2.1. Hidrotermalna sinteza titanatnih nanočestica	33
3.2.2. Nanošenje titanatnih nanocjevčica uranjanjem	33
3.2.3. Nanošenje titanatnih nanocjevčica oštricom	34
3.3. Karakterizacija produkata	35
3.3.1. Računanje debljine sloja	35
3.3.2. Analiza optičkim mikroskopom	35
3.3.3. Mehanička postojanost – analiza ljepljivom trakom	36
3.3.4. Analiza slike pomoću ImageJ programa	36
3.3.5. Analiza fotokatalitičke aktivnosti	36
3.3.5.1. Izvedba aparature i provedba eksperimenta	36
3.3.5.2. Izvedba spektrofotometrijskih mjerenja	37
3.3.5.3. Kinetika fotodegradacije	38
3.3.6. Ostale instrumentalne metode	38
4. Rezultati	40
4.1. Vizualna zapažanja	41
4.2. Karakterizacija optičkim mikroskopom	42
4.2.1. Analiza uzoraka nakon nanošenja uranjanjem	42
4.2.2. Analiza sloja titanatnih nanocjevčica nanošenog oštricom	43
4.2.3. Mehanička postojanost – analiza ljepljivom trakom	45
4.3. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom	50
4.4. Rendgenska difrakcijska analiza	52
4.5. FTIR analiza	53
4.6. Termičke analize	55
4.7. Analiza difuznom reflektancijskom spektroskopijom	56
4.8. Analiza fotokatalitičke aktivnosti.....	57

5. Rasprava	61
5.1. Vizualna zapažanja	62
5.2. Karakterizacija optičkim mikroskopom	62
5.2.1. Analiza uzoraka nakon nanošenja uranjanjem	62
5.2.2. Analiza sloja titanatnih nanocjevčica nanošenog oštricom	62
5.2.3. Mehanička postojanost – analiza ljepljivom trakom	63.
5.3. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom	63
5.4. Rendgenska difrakcijska analiza	64
5.5. FTIR analiza	65
5.6. Termičke analize	66
5.7. Analiza difuznom reflektancijskom spektroskopijom	67
5.8. Analiza fotokatalitičke aktivnosti.....	67
5.8.1. UV-Vis analiza degradacije metilenskog modrila.....	67
5.8.2. Analiza kinetike degradacije	67
 6. Zaključak	 69
 7. Popis simbola	 71
 8. Literatura	 74

1. Uvod

Zbrinjavanje otpada problem je od rastućeg značaja, posebice u posljednjih nekoliko desetljeća. Iz istraživanja Hoornwega i Bhara-Tate iz 2012. godine slijedi da se godišnje proizvede oko 1,3 milijarde tona otpada, što je 186 kilograma po osobi. Predviđa se da bi za 10-ak godina ovaj broj mogao premašiti 2,2 milijarde tona, što predstavlja značajan ekološki problem te ugrožava samu egzistenciju ljudske rase. [1]

Ulažu se značajni naponi kako bi se proizvodnja otpada reducirala, a nastali otpad zbrinuo na odgovarajući način. Međutim, otpad nije samo kruti, već i tekući i plinoviti. Budući da ovi oblici otpada nisu toliko vidljivi kao kruti otpad, javnost nije u potpunosti svjesna ovog problema. Radi se najčešće o povišenim koncentracijama otrovnih ili štetnih tvari u zraku ili vodi. [2] Za ovakva onečišćenja razvijene su metode pročišćavanja koje se temelje na procesima odvajanja, uklanjanja ili razgradnje na bezopasne produkte. Procesi razgradnje nerijetko su katalitički aktivirani, učinkovitost i brzina ovog procesa ovisi u tom slučaju o kvaliteti samog katalizatora. Kako bi se procesi zbrinjavanja poboljšali teži se proizvodnji naprednih katalizatora.

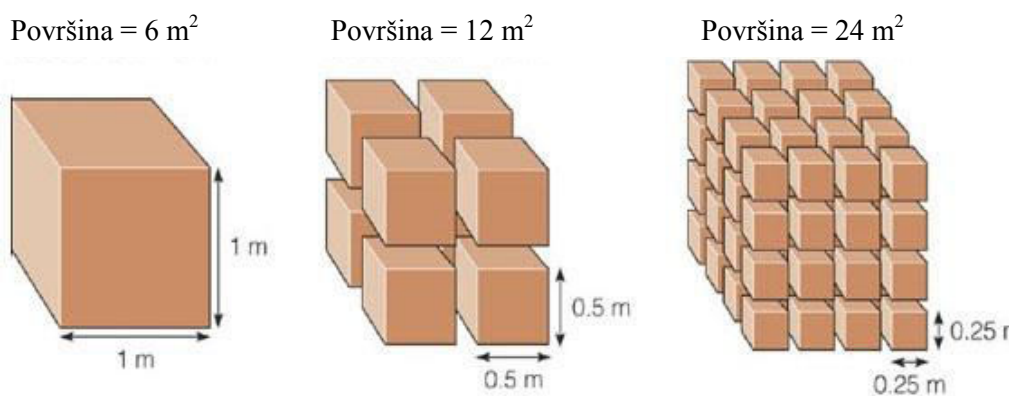
Nanotehnologija je područje od velike važnosti za razvoj novih i naprednijih materijala i procesa. Nanotehnologiju se povezuje uz korištenje čestica, naprava ili sustava s karakterističnim veličinama u području 1 – 100 nanometara. Nanočestice, u odnosu na makromaterijal iste tvari, posjeduju različita svojstva. [3-5] Neka od svojstava čine nanomaterijale prikladnim za katalizu pojedinih procesa, uključujući i metode pročišćavanja vode ili zraka. Jedan od većih problema vezanih uz katalizu nanočesticama u kapljevitoj fazi je izdvajanje nanočestica iz suspenzije. Mnogo je povoljnije ukoliko su nanočestice nanosene na prikladan supstrat.

Stoga je u ovom radu provedena hidrotermalna sinteza nanocjevčica titanijeva dioksida te njihova karakterizacija. Nanocjevčice su potom nanošene na stakleni supstrat te su istraženi sastav, morfologija i postojanost dobivenog tankog filma. Posebno su istražena fotokatalitička svojstva, odnosno potencijalna primjena u razgradnji organskih molekula.

2. Opći dio

2.1. Nanočestice

Nanotehnologija je relativno nov, napredan tehnološki koncept. Njen pristup temelji se na uporabi čestica, naprava ili sustava čije su dimenzije u nanometarskom području ili su nanostrukturirani. Materijal se smatra nanomaterijalom ukoliko barem jedna od njegovih triju prostornih dimenzija ne premašuje 100 nanometara. [6] Čestice ovih veličina se ponašaju drugačije nego makromaterijali istog volumena. Više je tomu razloga, a jedan od češćih je činjenica da imaju puno veću specifičnu površinu u odnosu na materijal u makrodimenzijama.



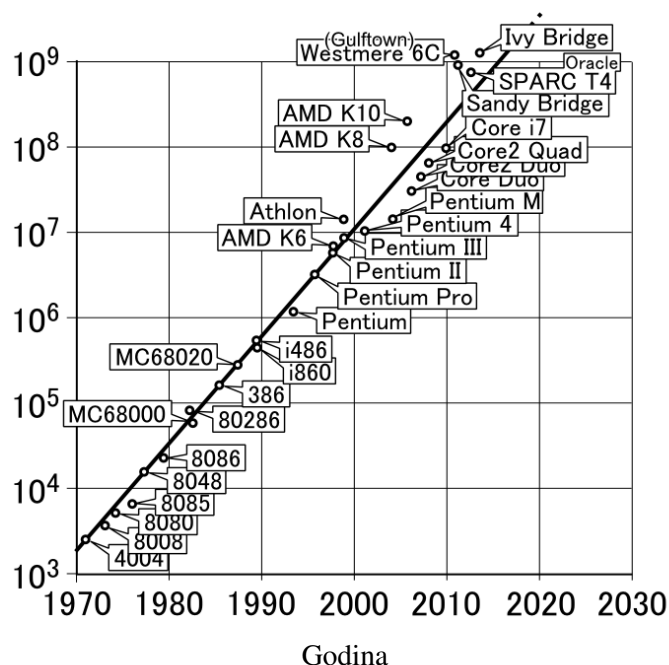
Slika 1. Shematski prikaz porasta specifične površine čestice sa smanjenjem jediničnog elementa u ekvivalentnom volumenu

Osim specifične površine ovakva dimenzionalnost česticama daje i druga svojstva različita u odnosu na materijale na makro-skali, primjerice elektronsku strukturu, prikladnost kvantno-mehaničkog modela za opis njihova ponašanja, veću važnost elektrostatskih nego gravitacijskih sila. Primjerice, nano-zlato će imati drugačiju boju u odnosu na makro-zlato, što će ga učiniti prikladnim za specifične primjene u medicini i tehnici. [7] Isto tako, zbog veće specifične površine u odnosu na makromaterijale, nanomaterijali će biti pogodniji za katalitičke reakcije. [3, 4] Zbog ovakvih specifičnih svojstava, nanomaterijale je moguće koristiti u širim i nekonvencionalnim područjima u odnosu na makro-materijale.



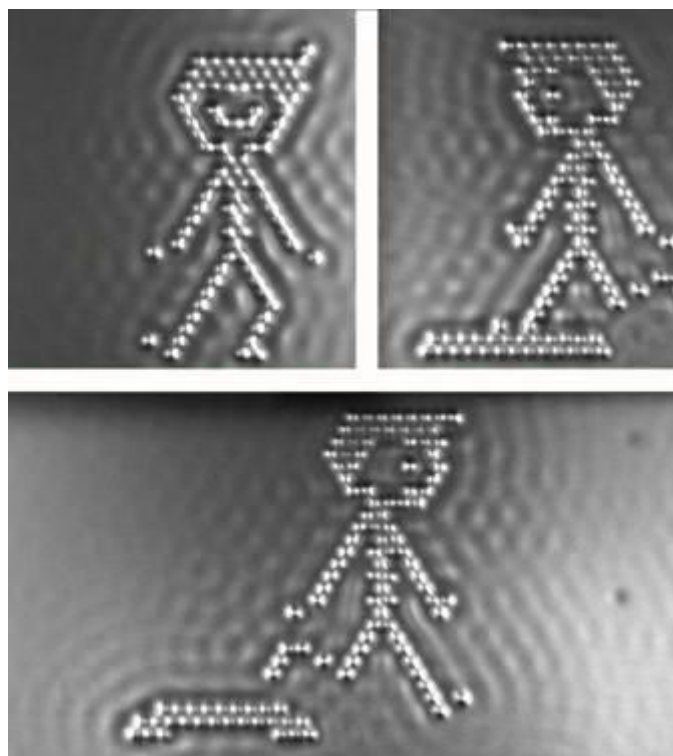
Slika 2. Usporedni prikaz boje grumena zlata i suspenzije zlatnih nanočestica različite veličine

Nanotehnologija je pridonijela tehničkim rješenjima u mnogim područjima, posebice u računalnim znanostima, medicini, mikroreakcijskom inženjerstvu, itd. [4, 8] Međutim, i smisao napredovanje u smjeru nižih dimenzija ipak ima svoja ograničenja. Dobar primjer za to je broj tranzistora integriranih u mikroprocesor, čip. Trend porasta broja tranzistora definiran je Moore-ovim zakonom prema kojem će količina tranzistora na jediničnom čipu kontinuirano rasti [9]. Međutim, predviđa se da će rast biti zaustavljen 2022. godine zbog toga što će u tranzistorima s tada postignutim dimenzijama do izražaja doći kvantni efekti koji će onemogućiti njihov pravilan rad. [10]



Slika 3. Grafički prikaz Moore-ova zakona, na prikazu su istaknuti neki od poznatijih procesora

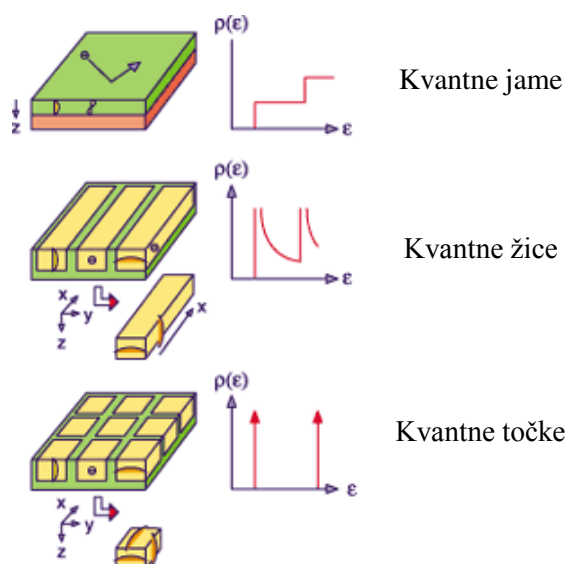
Također, bitno je istaknuti manjak fizičke kontrole nad individualnim nanočesticama. Njihova manipulacija se najčešće izvodi pomoću pretražnog tunelirajućeg mikroskopa ili mikroskopa atomske sile, budući da ove metode omogućuju pomicanje individualnih atoma ili nanočestica. [11] No, da bi se doista mogla izvoditi nanomanipulacija potrebno je zadovoljiti brojne uvjete poput polarnosti, prikladnog supstrata, postizanja vakuuma itd. U standardnim uvjetima kontrola je neizvediva, što u pitanje dovodi primjenjivost ovog procesa na industrijskoj skali. Manjak potpune kontrole nad procesima predstavlja općenito glavni nedostatak nanotehnologije, posebice ako se govori o proizvodnji na nano razini.



Slika 4. Slike iz kratkog filma „Dječak i njegov atom“ – prvi film izrađen „crtanjem“ atomima ugljika i snimljen pomoću STM mikroskopa

2.1.1. Vrste nanočestica

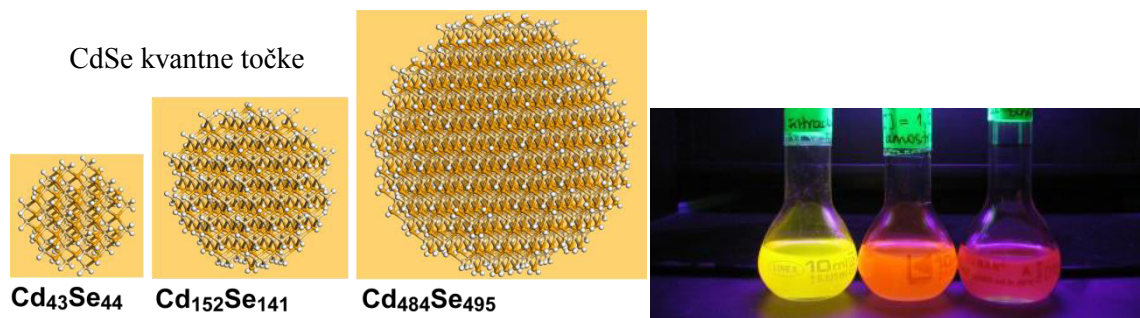
Dimenzionalnost je karakteristika opisana kao prostranost ili razmjernost materijala. Nanočestice se prema dimenzionalnosti dijele na kvantne točke, kvantne žice i nanocjevčice, te kvantne jame.



Slika 5. Dimenzionalnost nanostruktura s pripadajućim gustoćama energijskih stanja

2.1.1.1. Kvantne točke

Kvantne točke su nanodimenzijske čestice kojima je prostorna veličina u bilo kojoj dimenziji znatno manja od 10 nm. Kod ovih čestica do izražaja najviše dolazi efekt kvantnog ograničenja, zbog kojeg se njihova optička svojstva bitno mijenjaju. [6] Zbog kvantnog ograničenja, energetske razine ovih materijala bit će diskretnije nego razine istog materijala na makro-razini. Energetski prijelazi bit će točno određenih valnih duljina, a emisijski i adsorpcijski spektri će ovisiti o veličini nanoklastera. Povećanjem veličine nanoklastera, zabranjena zona će biti sve manja, čineći valnu duljinu većom. Ovaj fenomen se naziva „crveni pomak“ („red shift“). Ovakve čestice lako se sintetiziraju, a moguća je kontrola veličine samih čestica, a time i kontrola fluorescencijskih svojstava. [7] Među najpoznatijim predstavnicima kvantnih točaka nalaze se poluvodički Cd-Se nanoklasteri, čija primjena seže od optičkih dioda u zaslonima računala do biomarkera u medicinskoj dijagnostici. [12, 13]



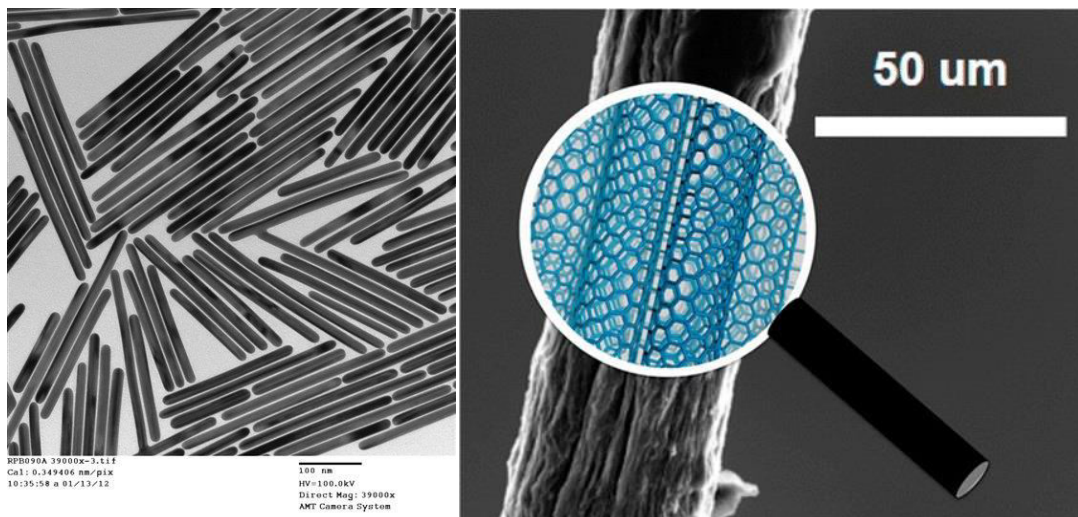
Slika 6. CdSe kvantne točke - strukturni prikaz (lijevo), trend porasta valne duljine fluorescencije pod UV-zračenjem s porastom veličine čestica (desno)

2.1.1.2. Kvantne žice i nanocjevčice

Nanožice su nanodimenzijske čestice kojima prostorna veličina u dvije dimenzije ne premašuje red veličine od 100 nm. Kod ovih čestica, jedno od najizraženijih svojstava je smanjena električna vodljivost, koja je posljedica kvantnog ograničenja u dvije nanodimenzije. Najpoznatiji predstavnik ove skupine je zlatna nanožica, koja pronalazi najviše primjene u medicini i optici [7].

Specifična podvrsta ove skupine su nanocjevčice. Posjeduju slična kvantna i elektronska svojstva kao i nanožice, a do izražaja dolaze njihova specifična mehanička svojstva.

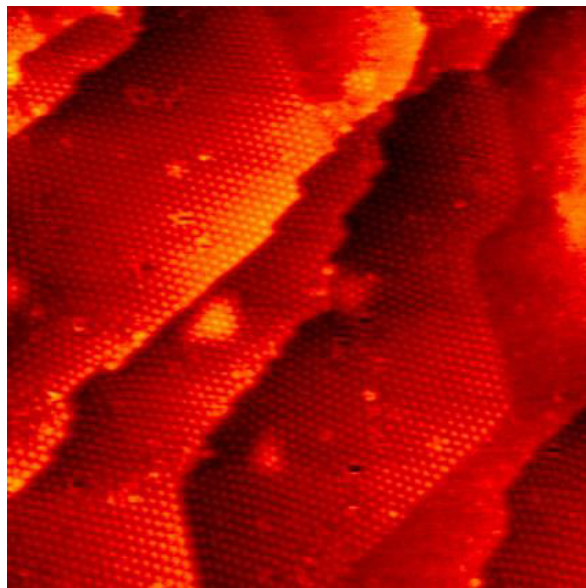
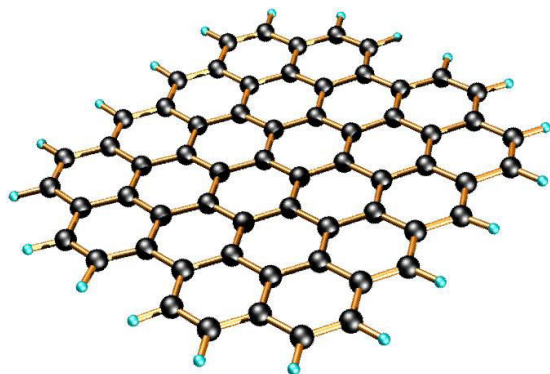
Najpoznatiji predstavnici ove skupine su ugljikove nanocjevčice. Nanocjevčice se koriste u mnogim područjima, primjerice kao elektrode, senzori ili u fotokatalitičkim reakcijama. [6]



Slika 7. 1D nanostrukture – nanožice zlata (lijevo) i ugljikove nanocjevčice (desno), promatrane pod elektronskim mikroskopom, umetak prikazuje strukturu nanocjevčice

2.1.1.3. Kvantne jame

Kvantne jame su nanodimenzijske čestice kod kojim je samo jedna prostorna veličina manja od 100 nm. Kod njih, također, od svojstava do izražaja dolazi specifična električna vodljivost koja je posljedica kvantnog ograničenja u jednoj dimenziji. Najpoznatiji primjer ovih čestica je grafen, čija se primjena istražuje u elektronici, optici i ostalim granama znanosti. [6, 14]

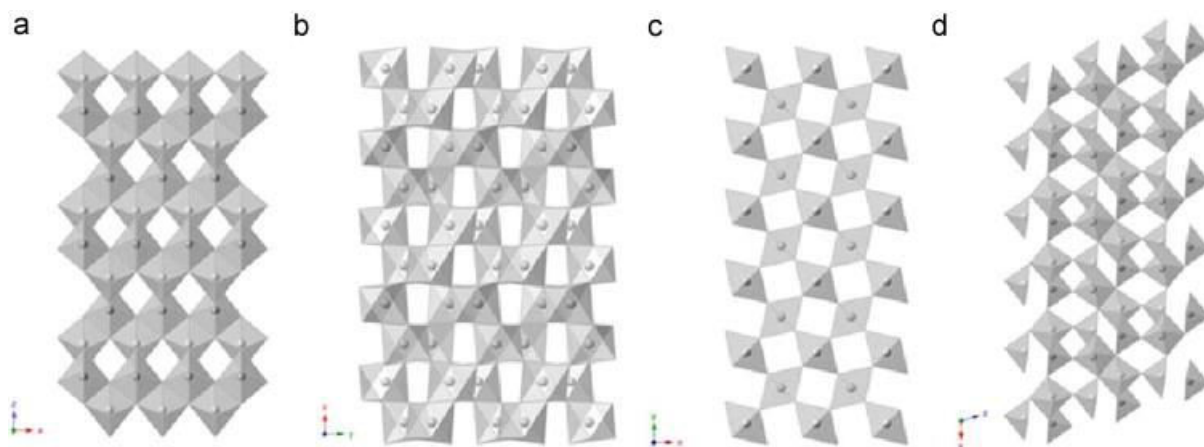


Slika 8. Grafenski sloj –idealna struktura (lijevo) i struktura promatrana pod AFM mikroskopom (desno)

2.1.2. *Titanijev dioksid*

Titanijev dioksid je bijela, čvrsta tvar, netoksična za ljudski organizam. TiO_2 je poluvodič, apsorbira UV-zračenje, slabo je topljiv u polarnim otapalima i termički je stabilan. Kroz povijest je korišten u tekstilnoj, građevinskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji, te farmaciji i ekologiji. Najčešće kristalizira u strukturama anatasa, rutila i brukita, a rjeđe spominjana njegova struktura je monoklinski TiO_2 .

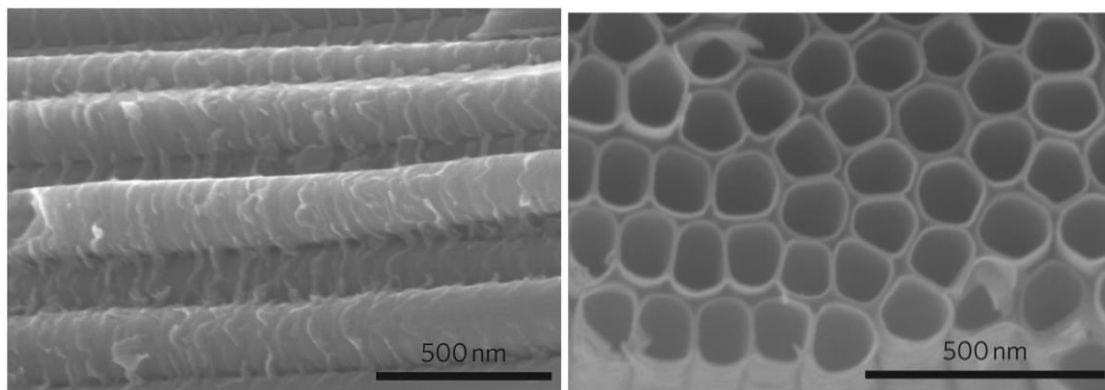
Rutil je termodinamički najstabilnija faza TiO_2 . Anatas i brukit su metastabilne faze koje se zagrijavanjem transformiraju u rutil. Brukit je najnestabilnija faza i najteže se pripravlja. Kod rutila, svaki titanijev atom okružen je kisikovim atomima u strukturi oktaedra, koju je moguće predočiti kao dvostruke četverostrane piramide povezane preko baze. Anatas je slične strukture kao i rutil, ali je malo izduljenije geometrije. Brukit ima strukturu rompske bipiramide. [15]



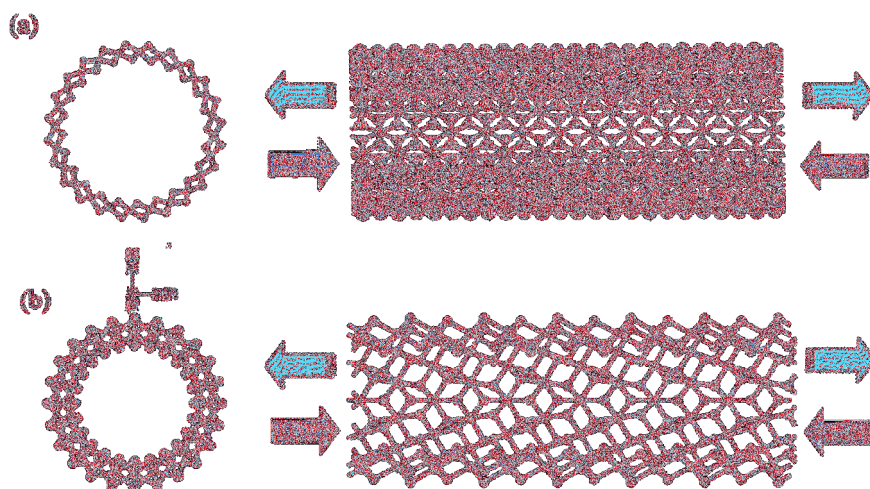
Slika 9. Moguće kristalne strukture TiO_2 – anatas (a), brukit (b), rutil (c) i monoklinski TiO_2 (d)

2.1.3. Nanocjevčice titanijeva dioksida

Nanocjevčice titanijeva dioksida specifičan su oblik TiO_2 . Njihova specifična površina i elektronska svojstva su znatno drugačija u odnosu na makrokristalni TiO_2 , što omogućuje primjenu nanocjevčica u razne svrhe [16]. Zamijećeno je da TiO_2 nanocjevčice posjeduju titanatnu strukturu, pa ih je moguće nazivati titanatnim nanocjevčicama. [17]



Slika 10. Mikrografije titanatnih nanocjevčica paralelno i okomito nanocjevčicama



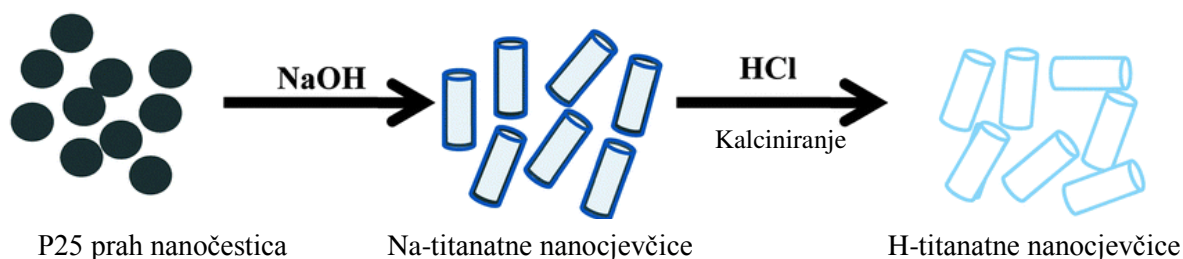
Slika 11. Dvije krajnje moguće strukture titanatnih nanocjevčica - „naslonjač“ (gore) i „cikcak“ (dolje)

Brojni su načini sinteze titanatnih nanocjevčica. U zadnjih nekoliko godina u literaturi su opisane: sol-gel metoda, sinteza uz predložak, elektrokemijska sinteza i hidrotermalna (odnosno solvotermalna) metoda sinteze. [17] Potonja jedina omogućava jednostavnu sintezu iz komercijalno dostupnih prekursora, bez potrebe za suviše visokim temperaturama i tlakovima. Ova se metoda smatra i najmanje štetnom za okoliš.

2.1.3.1. Hidrotermalna sinteza nanocjevčica titanijeva dioksida

Hidrotermalnu sintezu za pripravu titanatnih nanocjevčice prvi je upotrijebio Kasuga 1998. godine [18], a utjecaj pojedinih parametara na ishod sinteze detaljno su istražili Umek i suradnici [19].

Metoda se temelji na višefaznoj sintezi nanocjevčica iz nanopraha TiO_2 . Reakcija se u potpunosti oslanja na samoorganizirajući rast nanocjevčica u povoljnim uvjetima. Proces se odvija u prezasićenoj vodenoj otopini željene lužnatosti, pri temperaturi u području 100 – 180 °C. Više temperature sinteze se izbjegavaju zbog termičke nestabilnosti nanocjevčica, odnosno mogućnosti nastanka anatasa iznad 200 °C.

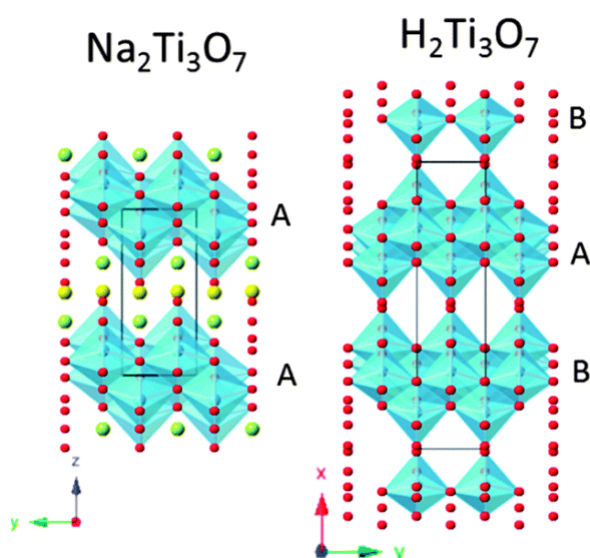


Slika 12. Sažeti shematski prikaz hidrotermalne sinteze Na-oblika titanatnih nanocjevčica i prevođenja u H-oblik titanatnih nanocjevčica

Sinteza započinje formiranjem nanoslojeva natrijeva hidrotitanata iz hidratiziranog nanopraha TiO_2 . Ovi slojevi pojedinačne su debljine 5-20 nm. Interakcije između više slojeva, koje ih drže na okupu, svladavaju se blagim povišenjem temperature.

Daljnji razvoj procesa uključuje zamatanje sloja u nanocjevčicu. Ono može biti prouzročeno elektrostatskim ili steričkim razlozima.

Metodom je moguće dobiti različite nanocjevčice različite strukture i kemijske formule, kao što su: natrijev hidrogenititanat $\text{Na}_x\text{H}_{x-2}\text{Ti}_3\text{O}_7$, natrijev tetratitanat $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ i ortorompski titanat $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. Također, ukoliko se provede intenzivno ispiranje kiselinom, dobivaju se strukturni analozi s vodikom umjesto natrijem: vodikov trititanat $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, tetratitanat $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \times \text{H}_2\text{O}$, vodikov titanijev oksid hidrat $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \times \text{H}_2\text{O}$ itd. Metodom je moguće kontrolirati veličinu i raspodjelu veličine čestica, što se ostvaruje kontrolom temperature i trajanja reakcije.



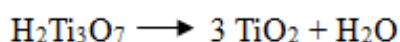
Slika 13. Prikaz strukture nanocjevčica natrijeva tetratitanata (lijevo) i hidrogenirane trititanatne nanocjevčice (desno)

Duljina nanocjevčica raste s povećanjem vremena reakcije. [20] Ovaj fenomen još nije u potpunosti razjašnjen, ali pretpostavlja se da se količina otopljenog supstrata tokom vremena povećava, što omogućuje porast duljine nanocjevčica. Međutim, postoji niz procesa koji mogu utjecati na veličinu čestica, kao što su mikroerozija ili konverzija nanocjevčice u nanožicu. Stoga je potrebno uzeti u obzir i kompeticiju ovih procesa.

Duljina nanocjevčica raste porastom temperature, za koju je optimalan raspon 100-170 °C. [21] Na temperaturama nižima od 100 °C iskorištenja nisu zadovoljavajuća. Najpovoljnija temperatura jest oko 140 °C, gdje je iskorištenje maksimalno, a dobivena su najbolja fotokatalitička i adsorpcijska svojstva nanocjevčica, uz najveću specifičnu površinu. Iznad 170 °C postepeno dolazi smanjenja iskorištenja reakcije, vjerojatno zbog pojačane topljivosti nanocjevčica pri višim temperaturama i prelaska u kristalnu strukturu anatasa.

Prilikom ispiranja, bitan je odabir pravilne koncentracije kiseline. Ukoliko se koristi klorovodična kiselina, najpovoljniji pH bit će oko 1,5. Analogno tome, najpovoljnija koncentracija jest oko 0,05 mol L⁻¹. Gornji limit koncentracije jest oko 1,5 mol L⁻¹. Prilikom nižih koncentracija ionska izmjena je nezadovoljavajuća, dok kod viših koncentracija problem predstavlja slabije prodiranje kiseline u strukturu nanocjevčice, odnosno urušavanje strukture, te daljnja aglomeracija tako nastalih čestica visokih površinskih energija.

Nakon ispiranja slijedi kalciniranje – termička obrada čvrstih, izoliranih nanocjevčica. Tretman se provodi kako bi se uklonila površinski i strukturno adsorbirana voda, te smanjili mogući defekti u strukturi. Temperatura termičke obrade ovisi o ciljanoj kristalnoj strukturi i svojstvima, a obično se kreće u rasponu 100-200 °C. Zagrijavanje pri nižim temperaturama ne mijenja kristalnu strukturu titanatnih nanocjevčica a većina vode (7-10 % ukupne mase nanocjevčica) ispari već do 120 °C. Zagrijavanjem ispranih nanočestica na 200 °C može doći do transformacije u anatas. Reakcija konverzije hidrogeniranih titanatnih nanocjevčica u anatas glasi:



Intenzivnijim zagrijavanjem smanjuje se radijus nanocjevčica budući da se unutarnja šupljina cjevčica urušava, odnosno nastaju nanožice.

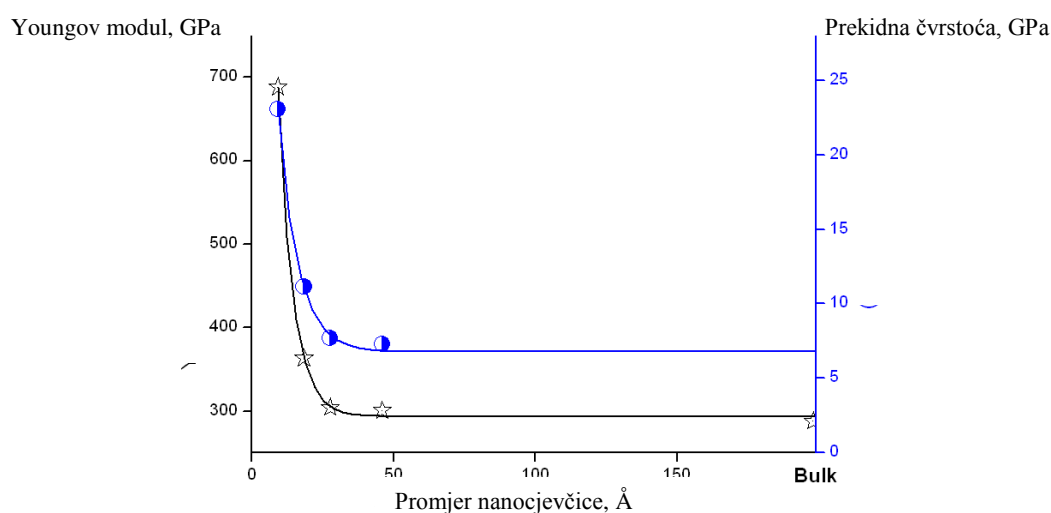
Nanocjevčice koje nisu ispirane kiselinom, odnosno sadrže natrijeve katione pokazuju slične

strukturne promjene ali pri višim temperaturama od cjevčica koje sadrže natrij. Na temperaturama višim od 600 °C u oba slučaja dolazi do prijelaza u rutil.

2.1.3.2. Svojstva titanatnih nanocjevčica

Titanatne nanocjevčice posjeduju zanimljiva i korisna svojstva: provodnost neutralnih cjevčica iznosi oko $37,1 \mu\text{S cm}^{-1}$, cjevčice imaju gustoću otprilike $3,2 \text{ g cm}^{-3}$ (ovisno o kristalnoj strukturi), a prosječna specifična površina iznosi $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. [17, 22]

Važno je istaknuti kako titanatne nanocjevčice posjeduju znatno veći Youngov modul elastičnosti i prekidnu čvrstoću u odnosu na makrokristalni TiO_2 . Zbog toga se titanatne nanocjevčice istražuju i za pripremu nanokompozita. [23, 24]

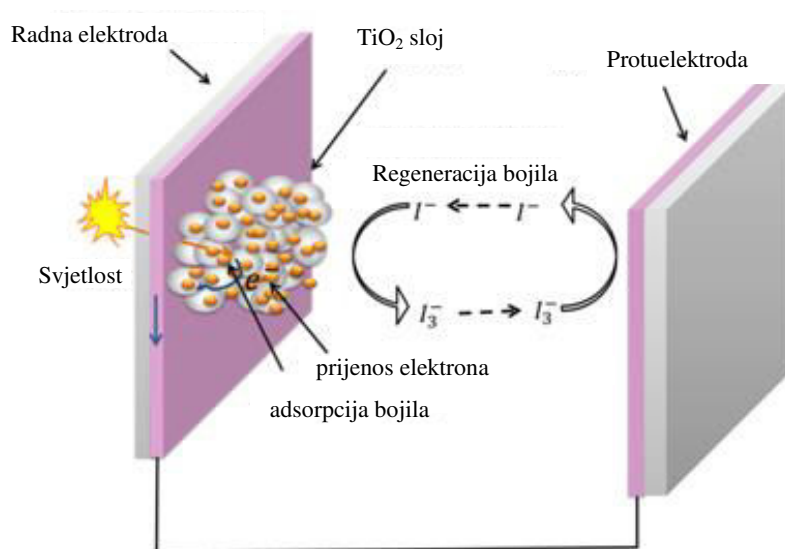
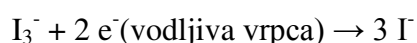
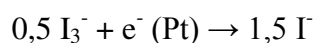
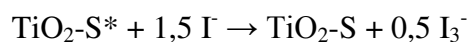
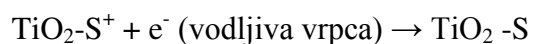
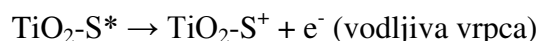
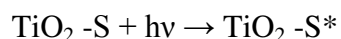


Slika 14. Grafički prikazi Youngovog modula elastičnosti i prekidne čvrstoće na vlak za TiO_2 nanocjevčice, u odnosu na promjer cjevčice

2.1.3.3. Primjena - bojom senzibilizirane solarne ćelije

Značajnu primjenu TiO_2 nalazi u bojom senzibiliziranim solarnim ćelijama (DSSC). DSSC ćelija poznata je vrsta pretvornika svjetlosne energije u električnu. DSSC je izumio Michael Graetzel 1988. godine, sačinjavaju ju dvije prozirne elektrode, između kojih se nalazi sloj TiO_2 , otopina jodidnih aniona i sloj fotosenzibilne boje (rutenijevi kompleksi). [17, 25]

Proces započinje apsorpcijom upadnog zračenja na fotosenzibilizator. On biva kratko pobuđen i potom predaje svoj pobuđen elektron u blisku vodljivu vrpцу TiO_2 . Titanijev dioksid predaje pobuđeni elektron na katodu, te elektron odlazi u strujni krug, prema trošilu. Jodidni anion u otopini služi kao donor elektrona za fotosenzibilizator. On se oksidira u trijodidni anion (naboj na tri atoma je -1) i migrira pod utjecajem električnog naboja ka protuelektrodi, gdje se reducira natrag u jodidni anion. Tako se zatvara strujni krug i generira električna energija. [26] Reakcije su:

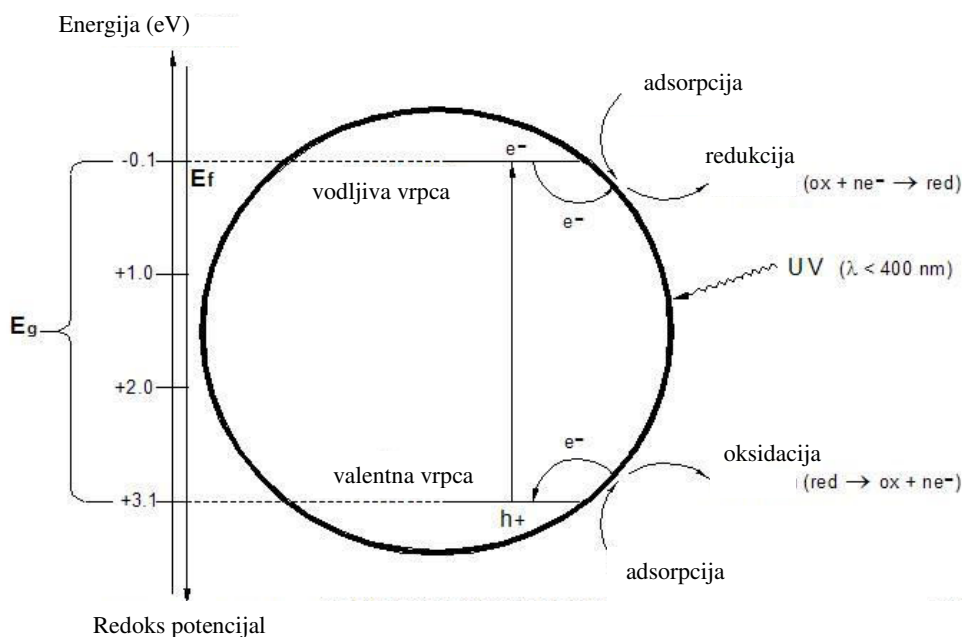


Slika 15. Shematski prikaz bojom senzibilizirane solarne ćelije

2.1.3.4. Primjena - fotokataliza

Jedno od najeksploatiranih svojstava TiO_2 jest fotokatalitička aktivnost. [17, 23, 25] Fotokataliza je proces ubrzavanja kemijske reakcije pomoću tvari čija je elektronska struktura promjenljiva u ovisnosti o svjetlosti koja na nju padne. Za fotokatalitičku aktivnost TiO_2 ključna je širina energetske barijere između valentne i vodljive vrpce, odnosno zabranjene zone. Energija zabranjene zone za anatas iznosi 3,2 eV, za rutil 3,0 eV, za brukit 3,1-3,4 eV, dok za nanocjevčice energija varira u rasponu 3,54-3,75 eV. [17] Razlog blagom povećanju energije zabranjene zone titanatnih nanocjevčica u odnosu na polimorfne modifikacije TiO_2 jest činjenica da je u nanocjevčicama, zbog manjeg broja istovrsnih molekulskih orbitala, manja gustoća elektronskih stanja u smjerovima u kojima je materijal nanodimenzionalan, što dovodi do efekta kvantnog ograničenja.

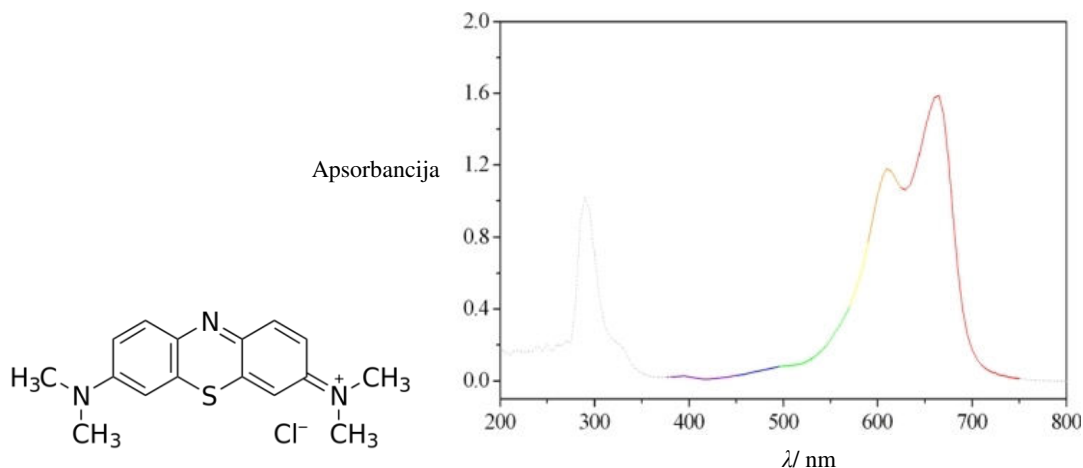
Titanijev dioksid moguće je pobuditi valnom duljinom jednakom ili nižom od 388 nm (energetski ekvivalent toj valnoj duljini jest 3,2 eV). Tada dolazi do ekscitacije elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu u valentnoj vrpce ostaju šupljine. Rekombinacija para elektron-šupljina relativno je spora, pa će oslobođeni elektroni biti u stanju prelaziti određene udaljenosti i doći do površine čestice, što omogućava uporabu titanijeva dioksida kao fotokatalizatora. [17, 23, 27] Od triju polimornih struktura TiO_2 , anatas pokazuje najbolja fotokatalitička svojstva. [25]



Slika 16. Shematski prikaz fotokatalitičkog procesa za česticu TiO_2

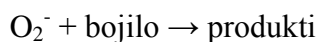
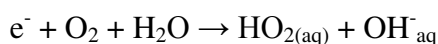
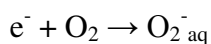
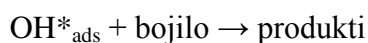
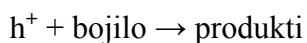
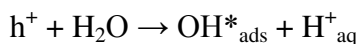
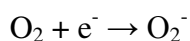
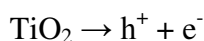
2.1.3.5. Fotokatalitički sustav TiO_2 - metilensko modri

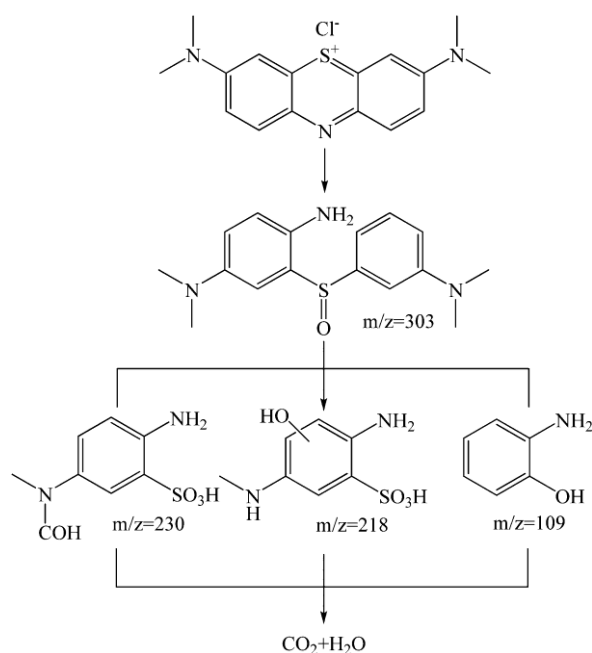
Metilensko modri organski je spoj koji primarno služi kao bojilo, a često se pri istraživanjima koristi za simulaciju organskog onečišćenja u vodi. Vrlo je prikladan za spektroskopska mjerenja jer posjeduje oštar i jasan signal pri 660 nm.



Slika 17. Struktura molekule metilenskog modrila (11jevo), standardni odziv metilenskog modrila za UV-Vis spektroskopsku metodu

Često korišten i jednostavan sustav za ispitivanje fotokatalitičkih svojstava jest sustav titanijev dioksid – metilensko modri. [28, 29] Sustav se aktivira preko UV svjetlosti (388 nm ili manje). Nastali elektroni i šupljine migriraju ka površini katalizatora i ondje mogu reagirati s tamo prisutnim molekulama. Najčešće će voda reagirati sa šupljinom dajući hidroksidni radikal, dok će elektron s kisikom otopljenim u vodi stvoriti superoksidni radikal. Ovi produkti dalje reagiraju s otopljenim tvarima, u ovom slučaju s bojilom. Bojilo se time razgrađuje na bezbojne produkte. Ovu promjenu jednostavno je promatrati pomoću UV-Vis spektroskopije. Reakcije su:





Slika 18. Shematski prikaz stupnjevitog raspada molekule metilenskog modrila

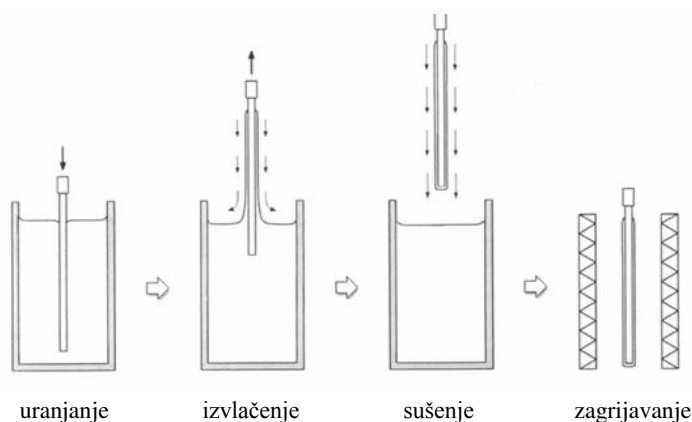
2.2. Nanošenje tvari na supstrat

Procesi nanošenja tvari na supstrat danas su široko istraženi. Poznati su postupci nanošenja slojeva debljine od nano-veličina do debelih premaza. Opisani su: nanošenje materijala uranjanjem („dip coating“), nanošenje iz plinovite faze (kemijska ili fizikalna depozicija iz plinovite faze), nanošenje vrtnjom („spin coating“), nanošenje raspršivanjem („spray coating“) i različite manje sofisticirane metode nanošenje debelih premaza. Svi procesi temelje se na sorpcijskim mehanizmima prijanjanja sorbensa na supstrat, a razlikuju se po načinu izvedbe i debljini sloja adsorbiranog na supstrat.

2.2.1. Nanošenje uranjanjem

„Dip-coating“ je tradicionalna, ali učinkovita metoda oblaganja supstrata filmom. [30, 31] Temelji se na uranjanju supstrata u koncentriranu otopinu sorbata. Prilikom izdizanja supstrata nakon uranjanja, javlja se koncentracijski gradijent zbog adhezivnih sila sa supstratom i određena količina sorbata ostaje adsorbirana na njegovu površinu. Potom se

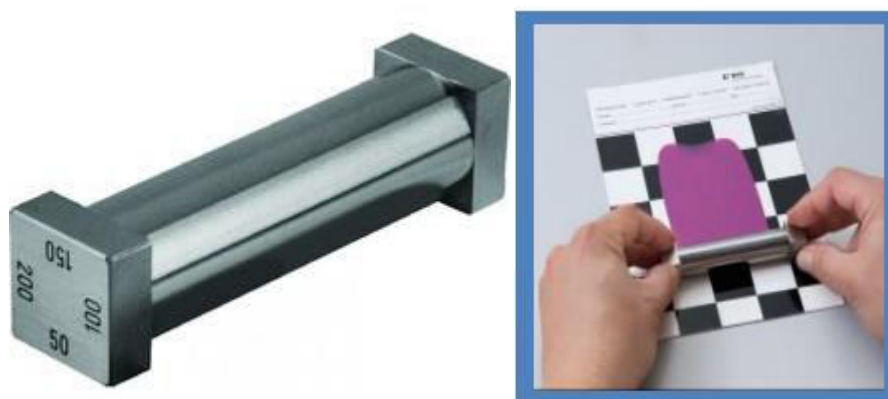
supstrat suši, otapalo isparava, a adhezivne sile između supstrata i sorbata jačaju. Zagrijavanje je poželjno u ovom koraku jer pospješuje isparavanje.



Slika 19. Shematski prikaz postupka nanošenja uranjanjem

2.2.2. Nanošenje pomoću oštrice

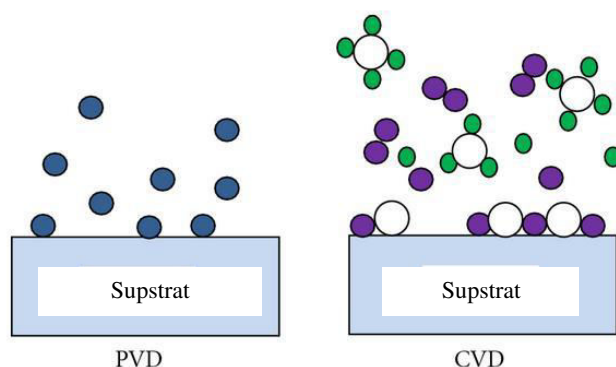
Oštrica „doctor blade“ je aplikator slojeva s točno određenom debljinom sloja koji se nanosi. Ova sprava omogućuje jednoliko nanošenje filmova na supstrat velike površine. Postupak se temelji na nanošenju mokrog sorbata na supstrat i njegovom razmazivanju oštricom. Nakon toga, supstrat se suši i tako jačaju adsorpcijske sile. [32]



Slika 20. „Doctor blade“, aplikator filmova sa 4 debljine slojeva (desno), postupak nanošenja sloja sorbata (ružičasto) na supstrat pomoću aplikatora (lijevo)

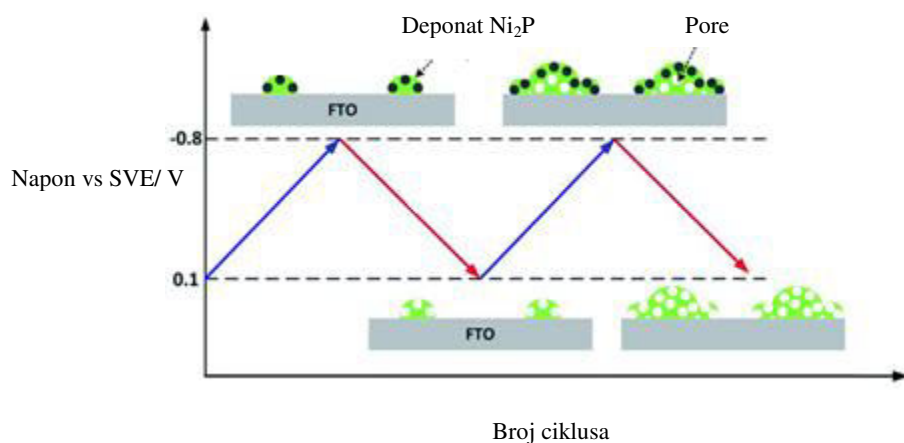
2.2.3. Ostale metode nanošenja [33]

Kemijska (CVD) i fizikalna depozicija iz plinovite faze (PVD) temelje se na vakuumskom nanošenju individualnih slojeva atoma na supstrat. Obično se događaju pri ekstremnim uvjetima, no moguća je detaljna kontrola nad sustavom. Razlika ova dva sustava je u kemijskoj reakciji do koje dolazi (kemijska) ili ne dolazi (fizikalna) tijekom samog procesa, bilo u plinovitoj fazi, bilo na supstratu.



Slika 21. Shematski prikaz razlike PVD i CVD

Nanošenje tankih filmova temelji se na kontroliranom oblaganju supstrata nekim filmom. Ovo se često odvija elektrokemijskim putem. Primjerice, funkcionalizira se površina nekog metala određenim kemijskim spojem, koji se elektrokemijskim postupkom, cikličkom voltametrijom nanosi na supstrat – metal. Ciklusima depozicije kontrolira se debljina filma.



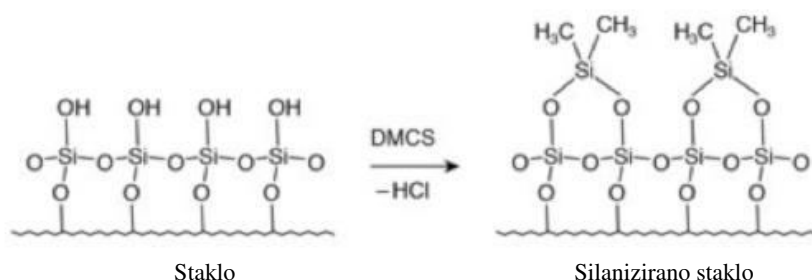
Slika 22. Shematski prikaz nanošenja sloja niklova fosfida na elektrodu kositrena oksida dopiranu fluorom (FTO) pomoću cikličke voltametrije

Nanošenje raspršivanjem („spray coating“) je metoda kojom se grubo deponira sloj mokrog sorbata na supstrat. Sorbat se pod visokim tlakom raspršuje po površini, omogućujući jednoliku raspodjelu tvari po površini. Mokri supstrat se suši, ojačavajući adhezivne sile sa sorbatom

Nanošenje vrtnjom („spin-coating“) postupak je kojim se sorbat deponira na supstrat, koji se potom vrti. Centrifugalne sile ravnomjerno raspodjeljuju sorbat po površini supstrata, dajući relativno jednoliku debljinu adheziranog sloja.

2.2.4. Staklo kao supstrat

Silikatno staklo u svojoj kristalnoj strukturi posjeduje silikatne skupine dok su na površini OH skupine. Ovakva građa površine čini staklo potencijalnim supstratom, premda je hidroksilne skupine potrebno aktivirati. Aktivacija se najčešće odvija kiselinom, lužinom ili UV-zračenjem. [34]



Slika 23. Struktura površine stakla prije i nakon aktivacije silanom u kiselom mediju

2.3. Karakterizacija nanočestica

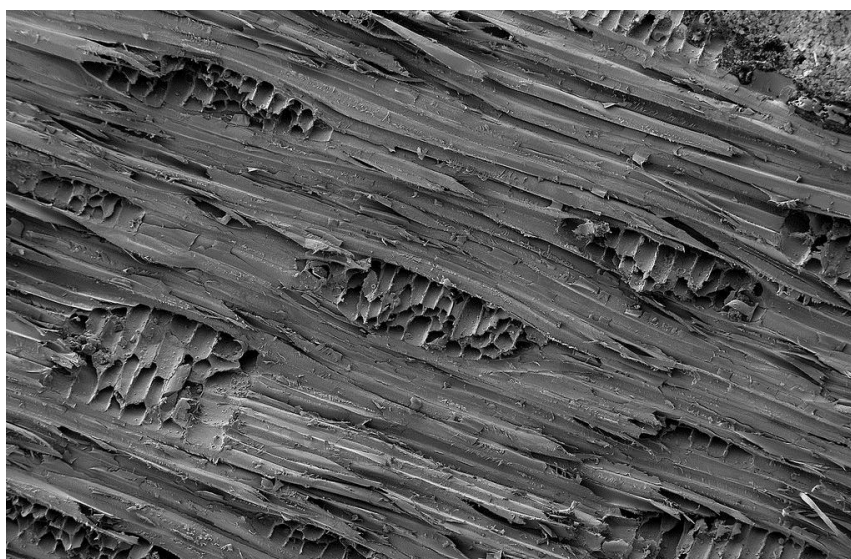
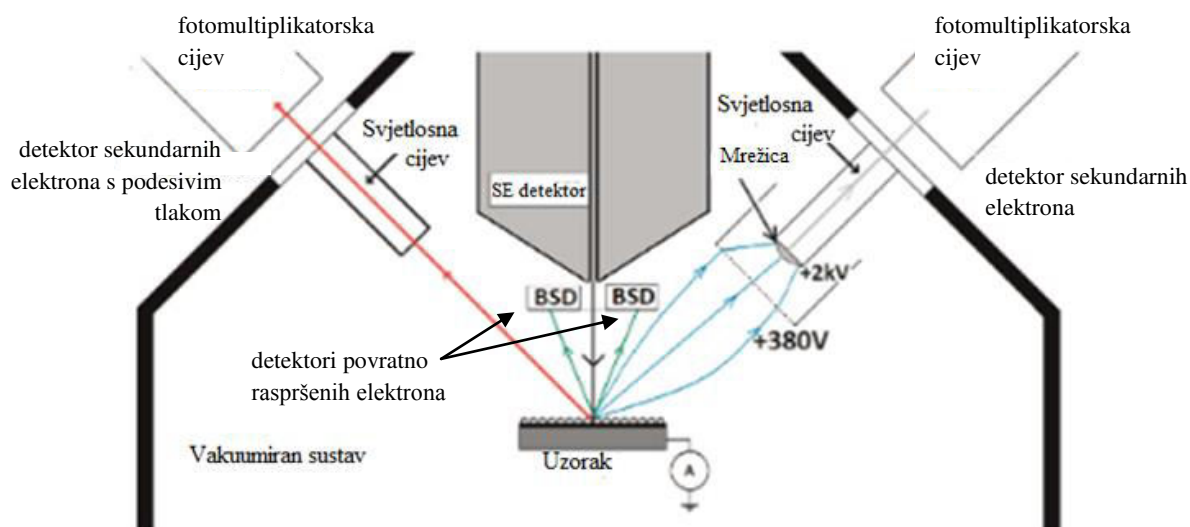
Karakterizacija TiO_2 nanočestica moguća je raznim metodama, ovisno o tome koje svojstvo se istražuje. Bitna svojstva kod karakterizacije nanošenih TiO_2 nanocjevčica su: veličina i raspodjela nanocjevčica, njihova kristalna struktura, temperaturna stabilnost, energija zabranjene zone, jačina prijanjanja na supstrat i fotokatalitička svojstva. Stoga su u ovome radu korištene UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija, infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama, diferencijalna termička i termogravimetrijska analiza, pretražna elektronska mikroskopija, optička mikroskopija i analiza ljepljivom trakom.

2.3.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

SEM mikroskopija jest instrumentalna metoda koja daje uvid u mikrostrukturu uzorka. Metoda se temelji na interakciji elektrona na površini uzorka s visokoenergetskom i usmjerenom zrakom elektrona. Izvor elektrona je užarena volframova katoda koja se na putu do uzorka dodatno ubrzava razlikom potencijala. Interakcijom zrake i uzorka nastaju elektroni koji bivaju privučeni ka detektoru, njihovom detekcijom nastaje detaljna slika površine. [35]

Za SEM mikroskopiju najbitniji su sekundarni elektroni, koji su izbijeni iz elektronskog omotača atoma na površini analita. Uz njih, postoje i povratno-raspršeni elektroni, raspršeni elektroni primarne zrake čija je energija smanjena interakcijom u elektronskom omotaču. Oni se emitiraju iz dubljih slojeva analita.

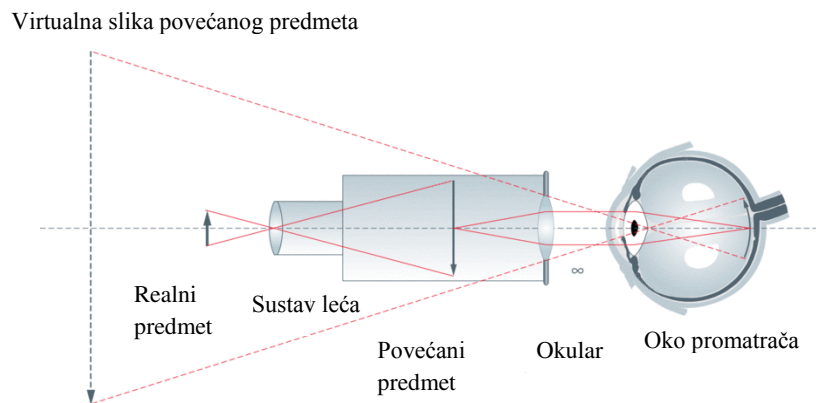
Ovom metodom moguće je sagledavati površine visokom razlučivošću, što ovu metodu čini pogodnom za karakterizaciju nanostrukture. Uzorak koji se promatra mora biti vodljiv i krut.



Slika 24. Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa (gore), primjer - SEM mikrografija mahagonija pri uvećanju 500 puta (dole)

2.3.2. Optička mikroskopija

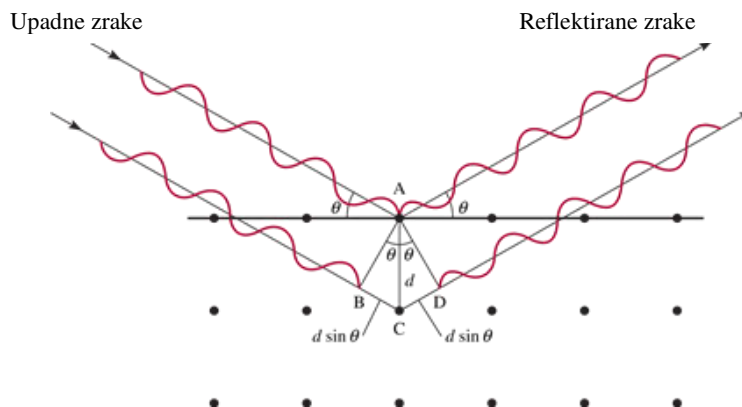
Optički mikroskop je kombinirani sustav optičkih leća kojim se dobiva povećana slika promatranog predmeta. Kao izvor zračenja koristi se vidljiva svjetlost. Podešavanjem položaja žarišta individualnih leća moguće je vidjeti predmete veličine do 10 mikrometara. Ovaj sustav je danas znatno unaprijeđen, uređaji su povezani s računalom a slika koju daju je digitalna. [36]



Slika 25. Shematski prikaz optičkog mikroskopa

2.3.3. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija je tehnika koja omogućuje detaljan uvid u kristalnu strukturu analita. Metoda se zasniva na elastičnoj interakciji jake rendgenske zrake s elektronima analita. [37]



Slika 26. Shematski prikaz procesa difrakcije X-zraka

Za metodu je ključna Braggova jednažba:

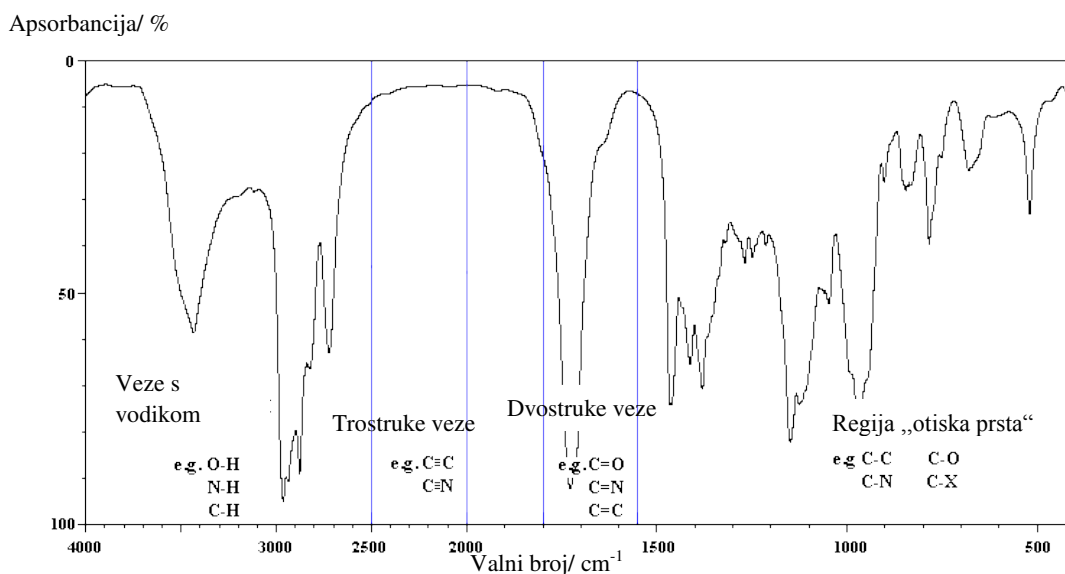
$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

Ona u odnos dovodi valnu duljinu upadnog zračenja (λ), kut pri kojem dolazi do difrakcije (θ) i međuplošni razmak ekvidistantnih ploha kristala (d). Varijabla n je cijeli broj.

Uređaj kojime se provodi XRD analiza naziva se difraktometar, a sastoji se od izvora zračenja, monokromatora, optičkih dijelova, nosača uzorka, goniometra i detektora. Izvor zračenja generira jake rendgenske zrake. Karakteristično rendgensko zračenje pada na uzorak pod kutem, nakon čega se elastično raspršuje i pada na detektor. Braggovom jednadžbom iz kuta pri kojem je do difrakcije došlo izračunavaju se međuplošni razmaci. Promjenom upadnog kuta zračenja moguće dobiti cjelovitu informaciju potrebnu za karakterizaciju kristalne strukture. Promjena upadnog kuta se odvija pomoću goniometra. Ova metoda nedestruktivna, a uzorak mora biti krut i praškast.

2.3.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama metoda je koja se koristi za uvid u vibracije veza unutar molekule nakon pobude, što je posebno korisno kod detekcije organskih spojeva u uzorcima. [38] Metoda se temelji na interakciji infracrvenog zračenja s uzorkom. Izvor zračenja (obično laser) emitira zračenje koje potom prolazi kroz monokromator. Monokromator propušta zračenje samo točno određene valne duljine, i takvo „profiltrirano“ zračenje pada na uzorak. Infracrveno zračenje relativno je male energije pa ne uzrokuje promjene u elektronskoj strukturi, već potiče postojeće veze između atoma na različite vrste rezonantnih vibracija – savijanja, uvijanja, njihanja, asimetrična i simetrična rastezanja. Tako će određena kemijska veza apsorbirati samo za nju specifičnu energiju vibracije, dok će ostatak zračenja biti propušten (transmitiran) do detektora. Detektor zatim generira signal koji konverzijom daje informaciju o dobivenim apsorbiranim energijama s pripadajućim valnim duljinama. Metoda je nedestruktivna, čime je omogućena i raznolika primjena.



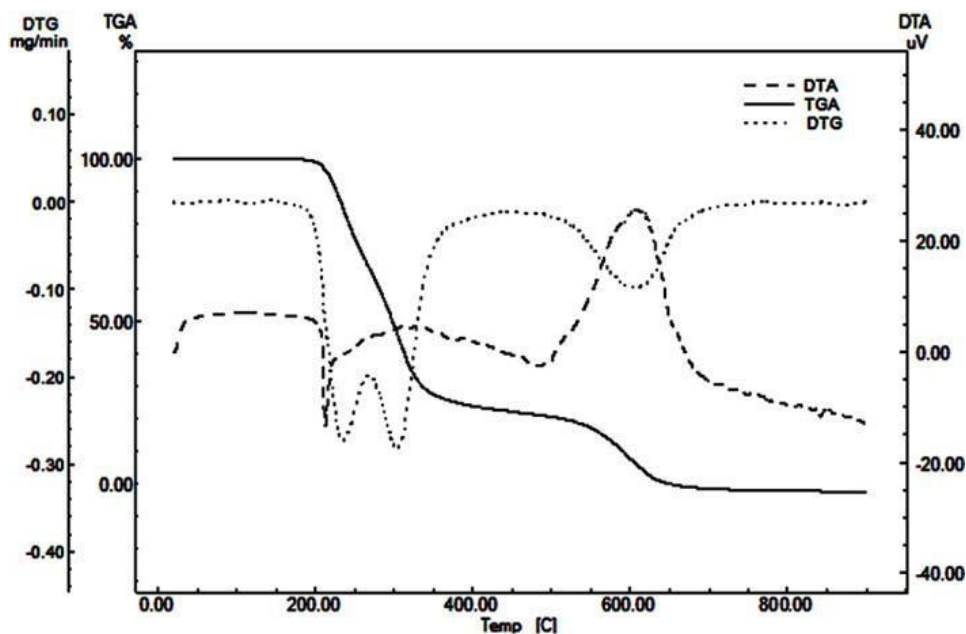
Slika 27. FTIR spektar s tipičnim područjima signala

2.3.5. Termičke metode

Termičke metode uključuju termogravimetrijsku analizu (TGA), diferencijalnu termogravimetrijsku analizu (DTG) i diferencijalnu termičku analizu (DTA). Kod svih metoda motri se uzorak tokom promjene temperature ili vremena provedenog na određenoj temperaturi. [39]

DTG i TGA analize su slične, a temelje se na mjerenju mase uzorka uz promjenu temperature ili unutar određenog vremenskog intervala. Kod DTG analize rezultat se iskazuje kao promjena mase (brojnik) u vremenu ili temperaturi (nazivnik), pri određenom vremenu ili temperaturi. Promjene u masi uspoređuju se s pretpostavljenom stehiometrijom ili podacima u literaturi. Kod TGA analize, rezultat se iskazuje kao postotak gubitka mase uzorka za određenu temperaturu ili određeno vrijeme. Obje metode ne zahtjevaju referentni uzorak za analizu.

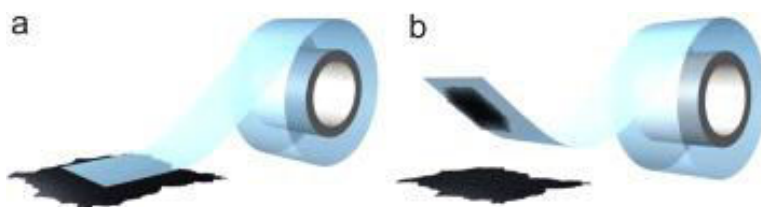
Kod DTA analize motre se promjene temperature uzorka prilikom zagrijavanja ili u određenom vremenskom intervalu. Promjene temperature se bilježe u odnosu na referentni, termostabilni uzorak. Rezultat analize je grafički prikaz ovisnosti promjene temperature uzorka po jedinici mase uzorka o temperaturi ili vremenu analize.



Slika 28. Primjer - grafički prikaz DTA, DTG i TGA krivulja

2.3.6. Analiza ljepljivom trakom

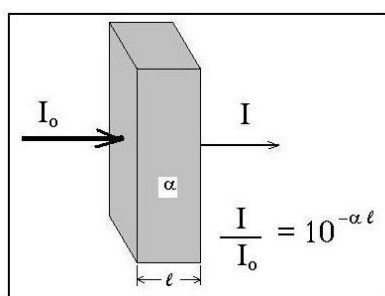
Analiza ljepljivom trakom („Scotch tape“ analiza) jest relativna metoda kojom je moguće procijeniti koliko je sorbat čvrsto vezan uz supstrat. Temelji se na lijepljenju ljepljive trake na uzorak i povlačenju trake okomito na uzorak pri čemu dolazi do njenog odljepljivanja. Na traci nakon odljepljivanja zaostaje manje ili više sorbata te se na opisani način može usporediti veza sorbata i supstrata za više tankih filmova. Traka i supstrat se poslije odljepljivanja mogu analizirati vizualno ili pomoću prikladnog računalnog programa za analizu slike poput Image J.



Slika 29. Prikaz provođenja analize ljepljivom trakom

2.3.7. UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija

Spektroskopske analitičke metode temelje se na interakciji elektromagnetskog zračenja i analita. [40] Najčešće se mjeri energija koja je pri ovoj interakciji apsorbirana u uzorku ili propuštena (transmitirana) kroz uzorak. UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija temelji se na određivanju intenziteta apsorbancije pri pojedinim valnim duljinama za analit nakon što je on bio izložen zračenju. Analiza se provodi u području UV (200 – 400 nm) i vidljivog (400 - 750 nm) dijela spektra. Tokom analize, elektroni analita koje je najlakše pobuditi (π -elektroni i elektroni neveznih orbitala) bivaju pobuđeni u više, protuvezne orbitale. Ove prijelaze simboliziraju točno određene energetske vrijednosti. Tako će dio zračenja biti apsorbiran, a dio zračenja proći kroz uzorak. Razlika intenziteta opisana je Lambert-Beerovim zakonom, na kojemu se temelji ova metoda. U njoj su u odnos stavljeni molarni apsorpcijski koeficijent (α), debljina kivete (l), te intenziteti upadnog i propuštenog zračenja (I_0 i I).



Slika 30. Shematski prikaz Lambert-Beerovog zakona

2.3.7.1. Difuzna reflektancijska spektroskopija

Difuzna reflektancijska spektroskopija vrlo je bliska UV-Vis spektroskopiji. [40] Obje metode koriste identični izvor i detektor, no kod DRS metode određuje se promjena u količini zračenja reflektiranog od čvrste površine. Tako će UV-Vis spektroskopija biti pogodnija za tekuće, koloidne i plinovite uzorke, dok će se DRS spektroskopija koristiti za praškaste uzorke kod kojih ne dolazi do transmisije svjetlosti. Metoda je posebice pogodna za određivanje zabranjene zone poluvodiča. Zračenje s energijom većom od zabranjene zone bit će apsorbirano i neće se reflektirati ka detektoru.

2.3.8. Image J program

ImageJ je open-source, besplatni program koji su razvili Wayne Rasband i suradnici 1997. godine, a danas obuhvaća široku grupu korisnika. [41] Program podržava formate slika GIF, TTF, JPG, PNG, BMP, ASCII i FITS, u potpunom RGB spektru, uz 8, 16 ili 32-bitnu dubinu boja. Od osnovnih operacija, program omogućuje prikazivanje, uređivanje, analizu i spremanje slika u memoriju. Od uređivanja, moguće je uvećavanje slike (1:32), selektiranje (svi geometrijski oblici, kao i ručno ocrtni oblici), rezanje, rotiranje, prevrtanje, izoštravanje, podešavanje kontrasta i svjetlosti. Analiza slike uključuje procese kao mjerenje površine, mjerenje površine pokrivene česticama, računanje srednje vrijednosti seta podataka, standardnog odstupanja, minimuma i maksimuma, mjerenje udaljenosti i kutova, generiranje histograma i profila površine. Programom je moguća analiza višedimenzionalnih sustava i više sustava odjednom.

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali i instrumenti

3.1.1. Materijali

- nanoprah TiO₂, P25 Evonik Degussa, Njemačka
- natrijev hidroksid, 0,1 mol L⁻¹, Lachner, Češka
- klorovodična kiselina, 0,1 mol L⁻¹, Kemika, Hrvatska
- metilensko modri, 50 ppm, Kemika, Hrvatska
- izopropanol, 99%, Kemika, Hrvatska
- titanijev-n-butoksid, 98%, Alfa Aesar, Njemačka
- polietilen-glikol, prah, Lachner, Češka
- etanol, apsolutni, Kemika, Hrvatska
- destilirana voda

3.1.2. Instrumenti

- ultrazvučna kupelj, Iskra UZ 4F
- autoklavi, vlastita izrada
- sušionik, Horyzont sp 200
- centrifuga, Tehnica Železniki LC 320
- rendgenski difraktometar Shimatzu XRD 6000
- infracrveni spektrometar s Fourierovim transformacijama, Bruker Vertex 70
- UV lampa, Pen Ray (Cat. No. 90-0012-01), 254 nm
- UV-Vis spektrometar, Agilent Cary 1E
- UV-Vis spektrometar, Lambda Perkin Elmer 35
- Pretražni elektronski mikroskop, Tescan Vega3 Easyprobe SB
- Uređaj za oblaganje vodljivim slojem zlata, Quorum SC 7620
- uređaj za nanošenje slojeva uranjanjem vlastite izrade
- „doctor blade” - naprava za nanošenje tankih filmova na čvrsti supstrat s mogućnosti nanošenja 4 različite debljine filma (100, 150, 200 i 250 μm), Qualtech Products Industry, USA

3.2. Priprava sustava TiO₂ nanocjevčice - staklo [42]

3.2.1. Hidrotermalna sinteza titanatnih nanocjevčica

Odvagano je 7,00 g TiO₂ koji je dodan u 56 mL NaOH. Smjesa je 1h miješana na magnetnoj miješalici, potom je 15 minuta agitirana u ultrazvučnoj kupelji, nakon čega je dodatnih 15 minuta miješana na magnetnoj miješalici. Istovremeno su pripravljene 3 smjese. Smjese su prenesene u autoklave i držane na temperaturi od 135 °C tokom 72 sata. Nakon toga, kruti produkti su suspendirani u 1 litri 0,1 M HCl, zasebno za svaku od sintetskih smjesa. Potom su miješane na magnetnim miješalicama 90 minuta. Smjese su ostavljene da talog sedimentira, nakon čega je bistra otopina dekantirana. Ovaj postupak se ponovio još jednom. Potom se sedimentirani talog još jednom ispirao u 0,1 M HCl, ali na drukčiji način. Ispiranje je provedeno u 4 plastične kivete, koje su se ispirale klorovodičnom kiselinom iste koncentracije sve dok se nije potrošila po jedna litra kiseline po kiveti, uz centrifugiranje (3300 okretaja u minuti). Nakon takvog ispiranja, talog je ispiran 2 puta apsolutnim etanolom. Kruti talog (titanatne nanocjevčice) je nakon ispiranja ostavljen u sušioniku na 135 °C, tokom 5 dana. Nakon sušenja, kruti talog je usitnjen u tarioniku i prenesen u posudice. Masa dobivenih i osušenih nanocjevčica iznosila je 23,3 grama.

3.2.2. Nanošenje titanatnih nanocjevčica uranjanjem [34]

Pripravljeno je 9 suspenzija čiji je sastav prikazan u Tablici 1:

Tablica 1. Tablični prikaz komponenti i njihovih masa korištenih za „dip coating“

Broj otopine	m(izopropanol)/ mg	m(TNT)/ mg	m(PEG)/ mg
1	4 975	25	0
2	4 950	50	0
3	4 900	100	0
4	4 950	25	25
5	4 925	50	25
6	4 875	100	25
7	4 925	25	50
8	4 900	50	50
9	4 850	100	50
10	99 000	500	500

Na temelju vizualnog zapažanja stabilnosti suspenzije, za nanošenje uranjanjem su odabrane otopine 1,4, 7 i 10. U daljnjem tekstu, odabrani uzorci će se zvati DIP1, DIP4, DIP7 i DIP10.

Izvagana su predmetna stakalca sličnih masa (cca 5,20 g) koja su korištena kao supstrat. Dip coating je proveden na uređaju vlastite izrade, brzinom izvlačenja od 3 cm/min.

Nakon uranjanja, stakla su sušena na 200 °C tokom 2 h, s brzinom zagrijavanja 1 °C °C/min.

3.2.3. Nanošenje titanatnih nanocjevčica oštricom

Napravljeno je 5 smjesa čiji je sastav prikazan u Tablici 2:

Tablica 2. Prikaz sastava pripremljenih smjesa za nanošenje oštricom

Uzorak	m (izo-propanol)/ mg	m (TNT)/ mg	m (TnB)/ mg	w(TnB)/ %
NTD0	1000	300	0	0
NTD1	1000	300	200	13,33
NTD2	1000	300	400	23,53
NTD3	1000	300	800	38,10
NTD4	1000	300	1600	55,17

Prvo su pomiješani titanijev n-butoksid i izo-propanol, smjesa je miješana na magnetskoj miješalici 30 min.

Titanatne nanocjevčice su 5 min ručno deaglomerirane u tarioniku. Potom je smjesa titanijeva n-butoksida i izo-propanola dodana u tarionik u kojem su se nalazile titanatne nanocjevčice.

Smjesa je intenzivno ručno homogenizirana tijekom 1 min.

Stakla su prethodno oprana deterdžentom, isprana destiliranom vodom i izo-propanolom.

Nakon sušenja su označena i izvagana. Smjesa je oštricom („doctor blade“, Qualtech Products Industry, USA) nanosena na stakleni supstrat, a korištena je strana oštrice s debljinom sloja od 100 μm . Stakla s nanosenim nanocjevčicama su sušena 24 h na zraku te termički obrađena na 200 °C 2 h uz brzinu zagrijavanja od 1 °C min⁻¹.

Zbog usporedbe je pripravljen i hidrolizirani titanijev n-butoksid. Titanijev n-butoksid je ostavljen na zraku u digestoru 5 dana, potom usitnjen tučkom u tarioniku i pohranjen u posudicu.

3.3. Karakterizacija produkata

3.3.1. Računanje debljine sloja

Nakon kalciniranja, stakla su skenirana. Na temelju skena određena je površina stakla pokrivena nanosenim slojem. Izračunata je masa sloja nanocjevčica po jedinici površine. Na bazi dogovora oko efektivne gustoće nanošenog sloja, koja iznosi 1,06 g cm⁻³ izračunata je debljina sloja.

3.3.2. Analiza optičkim mikroskopom

Uzorak na staklu je fotografiran digitalnim mikroskopom DynoLite prije analize ljepljivom trakom, poslije odljepljivanja ljepljive trake, te je fotografirana i ljepljiva traka. Za svaki uzorak snimljene su mikrografije sa povećanjem od 60 i 200 puta.

3.3.3 Mehanička postojanost – analiza ljepljivom trakom

Analiza ljepljivom trakom rađena je pomoću dostupne komercijalne ljepljive trake. Traka je nalijepljena na uzorak s nanesenim nanocjevčicama, potom je bila dodatno utisnuta u uzorak višestrukim prelaskom palca po traci, te je odljepljivana pod kutem od 90 stupnjeva.

3.3.4. Analiza slike pomoću ImageJ programa

Analiza mikrografija programom obuhvaćala je ručno podešavanje praga obojenja čestica (u programu: Image → Adjust → Threshold, uključena opcija „Dark Background“). Sve čestice na mikrografu koje su adsobirane na površinu (staklo ili ljepljiva traka) bile su obojene ovom naredbom. Potom se prikazao histogram (simultanim pritiskom tipki Ctrl i H) na kojemu je automatski prikazana izračunata pokrivenost površine mikrografije.

3.3.5. Analiza fotokatalitičke aktivnosti

3.3.5.1. Izvedba aparature i provedba eksperimenta

Nanošeni film nanocjevčica poslužio je kao fotokatalizator za degradaciju otopine metilenskog modrila. Pripravljeno je 500 mL otopine metilenskog modrila (10 mg/L), koja je u cijelosti prenesena u čašu od 600 mL. U čašu je postavljeno staklo na kojemu je bio nanesen sloj nanocjevčica, a na kraju je u smjesu uronjena UV-lampa u kvarcnoj epruveti.



Slika 31. Slika aparature korištene za fotodegradaciju metilenskog modrila

Djelovanjem zračenja, metilensko modrilo je degradiralo što je bilo primjetno iz postupnog slabljenja intenziteta boje. Degradacija je praćena mjerenjem apsorbancije, koja je određivana korištenjem UV-Vis spektrometra Varian Cary 1E. Otopina je uzorkovana prije i poslije paljenja lampe. Za analizu je izdvajano po 4 mL otopine.

3.3.5.2. Izvedba spektrofotometrijskih mjerenja

Prije paljenja UV-lampe, praćeno je apsorpiranje modrila na sustav staklo-nanocjevčice. Uzorkovanje je provedeno svakih 5 minuta, tokom 30 minuta.

Trenutak prije paljenja UV-lampe, uzorkovana je otopina, što je poslužilo kao nulti signal za količinu metilenskog modrila u procesu određivanja degradacije. Nakon paljenja, uzorkovalo se svakih 5 minuta unutar prvih pola sata, zatim svakih 10 minuta za sljedećih 30 minuta, te svakih 15 minuta za sljedećih 30 minuta.

Analiza je provedena na valnim duljinama 200-800 nm a za određivanje koncentracije metilenskog modrila iskorištena je apsorbancija na 662 nm. Prethodno je određena baždarna krivulja iz koje je potom na temelju izmjerene apsorbancije očitavana koncentracija.

3.3.5.2. Kinetika fotodegradacije

Kinetika fotodegradacije analizirana je preko Langmuir-Hinshelwood modela. [43] Pri malim koncentracijama, brzina reakcije proporcionalna je pokrivenosti površine prema jednadžbi:

$$R = \frac{-dC}{dt} = k_r \theta = k_r \frac{KC}{1 + KC} \quad (2)$$

gdje je K adsorpcijski koeficijent reaktanta, k_r je konstanta brzine reakcije a C je koncentracija reaktanta u reakciji. Kada je koncentracija vrlo mala, umnožak KC je zanemarivo malen pa jednadžba prelazi u jednadžbu kinetike prvog reda. Integriranjem jednadžbe slijedi:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = kt, \quad (3)$$

gdje je C_t koncentracija bojila tijekom procesa degradacije u vremenu t , C_0 je početna koncentracija bojila, a k je konstanta kinetike prvog reda.

3.3.6. Ostale instrumentalne metode

Površinska morfologija titanatnih nanocjevčica istražena je preko pretražnog elektronskog mikroskopa Easyprobe Tescan Vega3 SB pri naponu od 30 kV. Uzorci su prethodno analizirani bili napareni zlatom pomoću uređaja Quorum SC 7620.

XRD analiza obavljena je na Shimadzu 6000 XRD difraktometru sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem. Analiza je provedena u intervalu kutova na $5\text{--}65^\circ 2\theta$, s korakom od $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja od 0,6 sekundi.

DRS analiza obavljena je na uređaju Lambda Perkin Elmer 35, pri valnim duljinama 200-800 nm, na sobnoj temperaturi. Kao referentni materijal je korišten barijev sulfat. Spektar

difuzne reflektancije transformiran je Kubelka-Munk transformacijom:

$$F(R) = \frac{1 - R^2}{2R} \quad (4)$$

gdje je $F(R)$ proporcionalna molarnom ekstinkcijskom koeficijentu, R je reflektancija s beskonačno debelog uzorka.

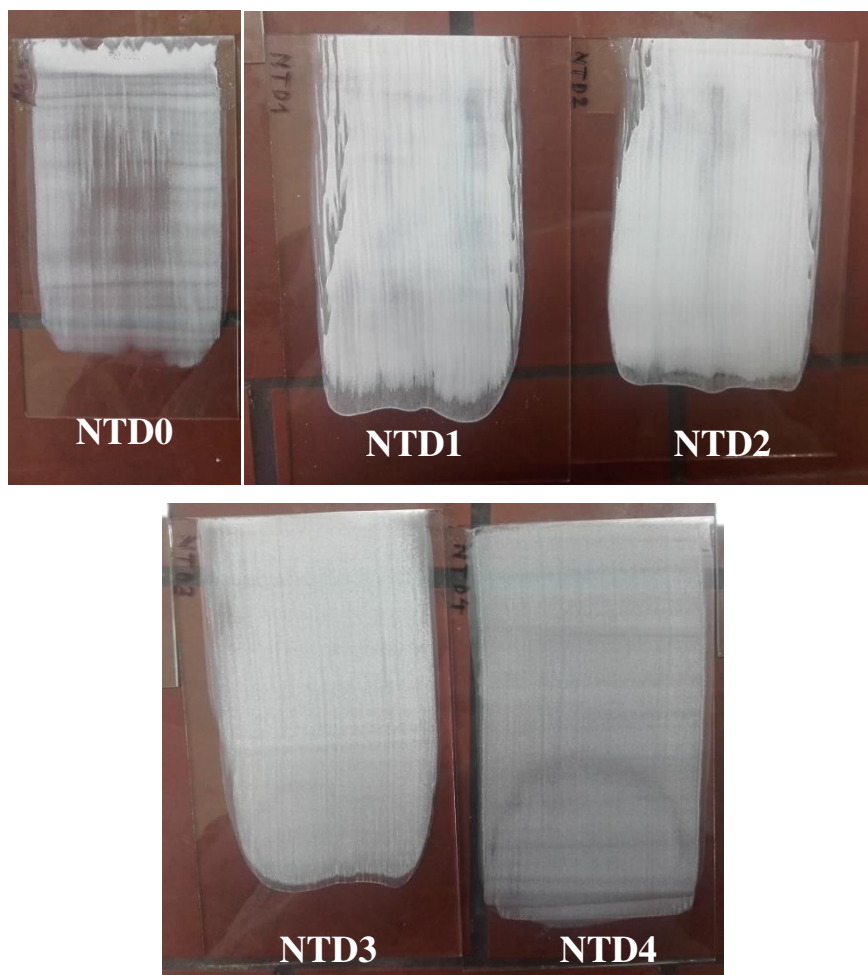
Energija zabranjene zone je određena pomoću Taucovog grafičkog prikaza. Vrijednost $(F(R)hv)^n$ prikazana je u ovisnosti o energiji pobude (hv), gdje je $F(R)$ Kubelka-Munk funkcija, h Planckova konstanta, a v je frekvencija zračenja. Varijabla n je jednaka 0,5 ili 2, ovisno o tome je li prijelaz elektrona indirektan ili direktan. Ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje na apscisu (os s energijom zračenja) dobivena je energija zabranjene zone.

4. Rezultati

4.1. Vizualna zapažanja



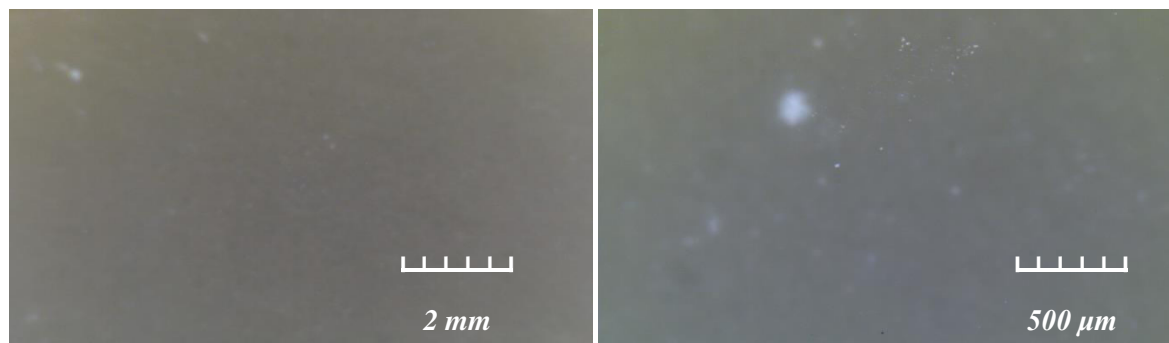
Slika 32. Slijeva na desno, uzorci 1-9, čiji je sastav dan tablicom 1, namijenjeni nanošenju sloja uranjanjem



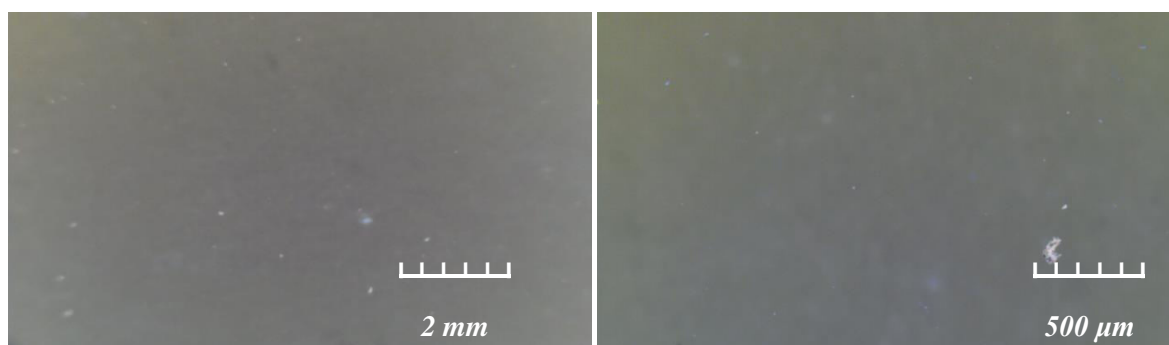
Slika 33. U uzorci (NTD0 – NTD4) nanesceni na stakla

4.2. Karakterizacija optičkim mikroskopom

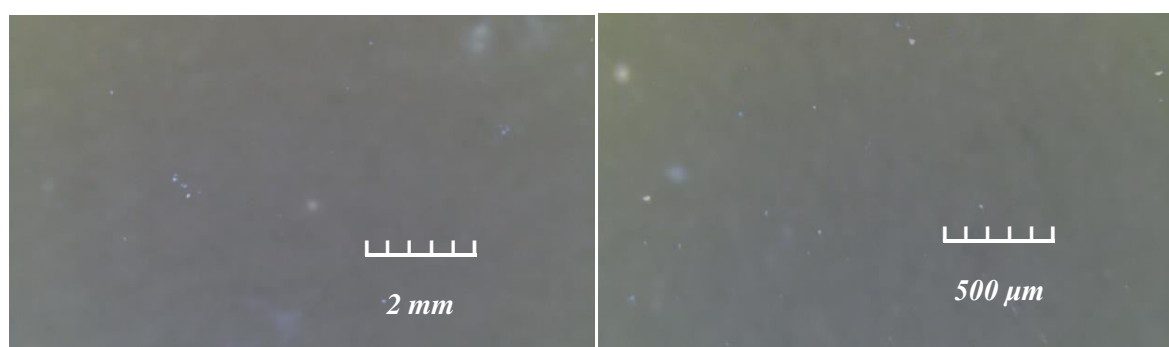
4.2.1. Nanošenje nanocjevčica uranjanjem



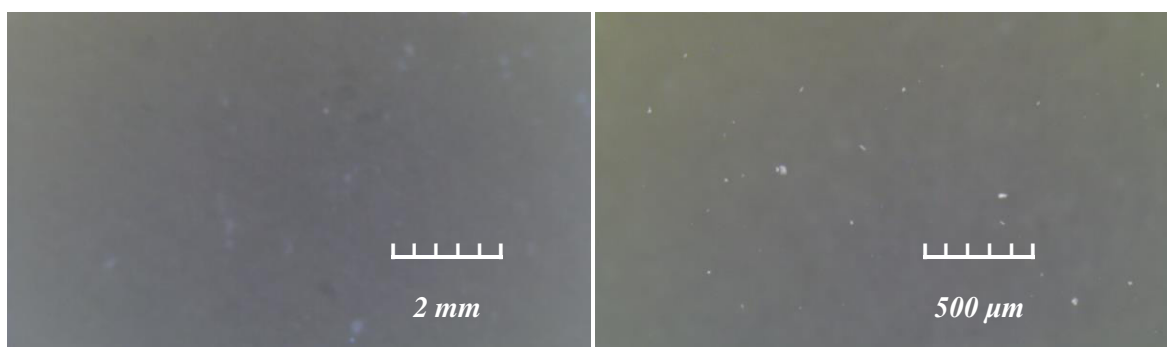
Slika 34. Uzorak DIP1 pri uvećanjima od 60x (lijevo) i 200x (desno)



Slika 35. Uzorak DIP4 pri uvećanjima od 60x (lijevo) i 200x (desno)

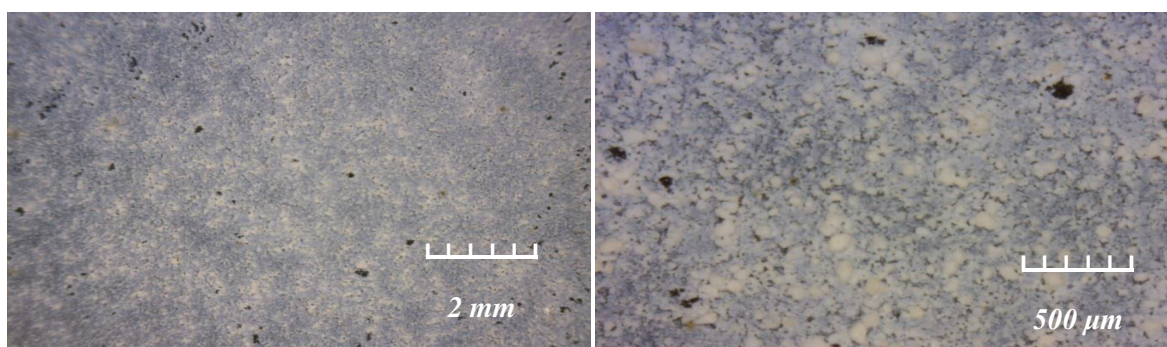


Slika 36. Uzorak DIP7 pri uvećanjima od 60x (lijevo) i 200x (desno)

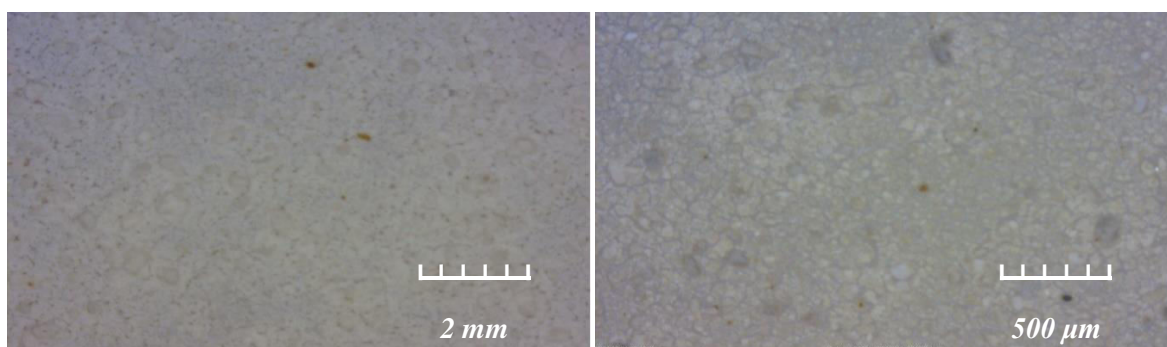


Slika 37. Uzorak DIP10 pri uvećanjuma od 60x (lijevo) i 200x (desno)

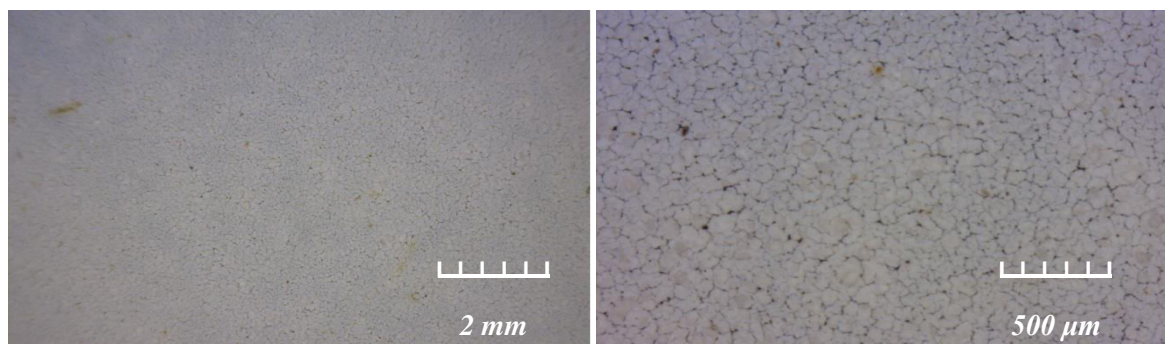
4.2.2. Analiza sloja titanatnih nanocjevčica nanošenog oštricom



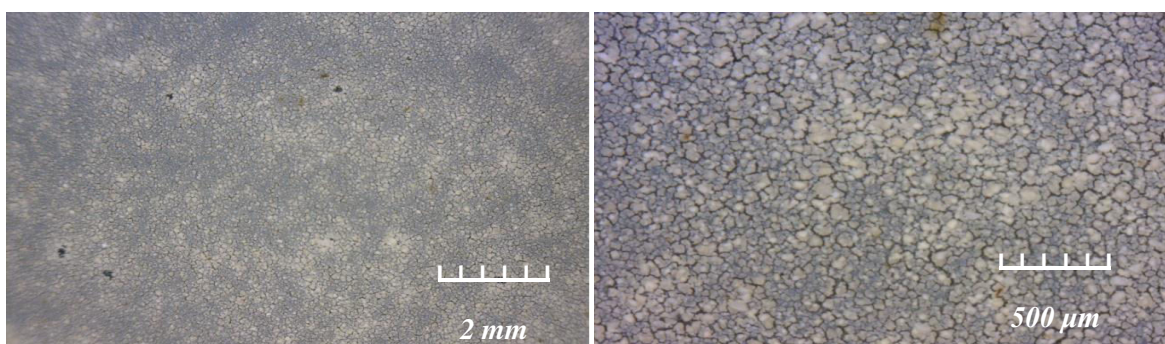
Slika 38. Uzorak NTD0 pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



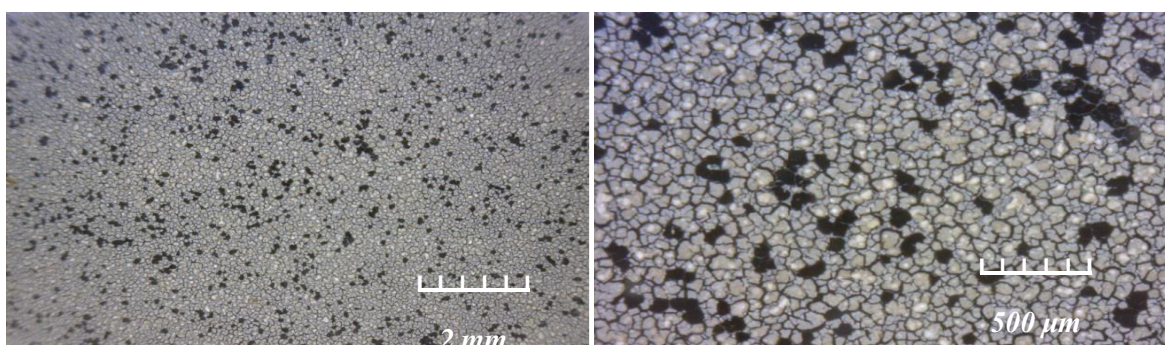
Slika 39. Uzorak NTD1 pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



Slika 40. Uzorak NTD2 pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



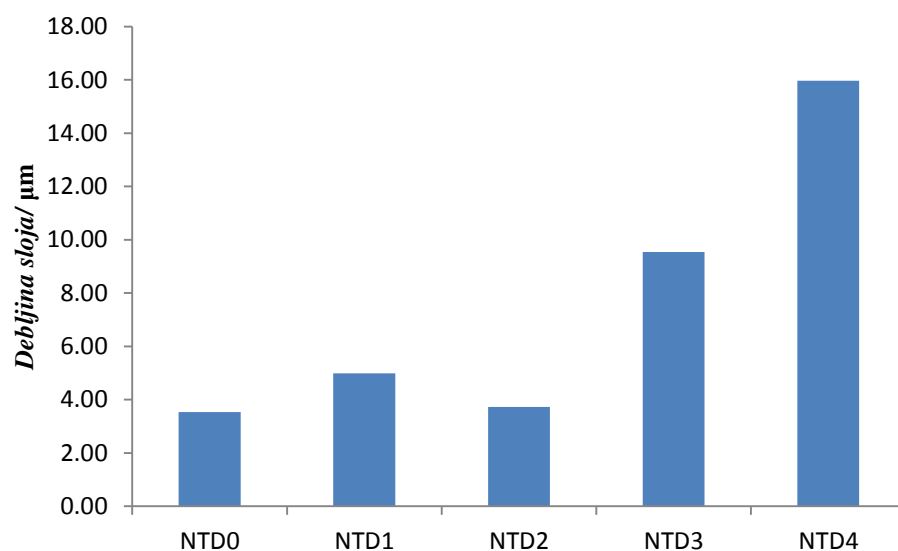
Slika 41. Uzorak NTD3 pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



Slika 42. Uzorak NTD4 pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)

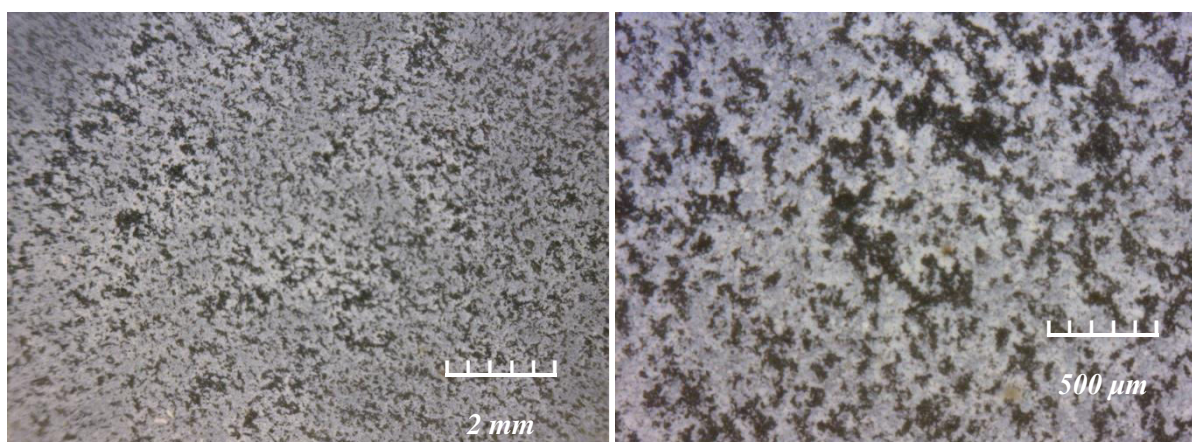
Tablica 3. Prikaz dobivenih izračunatih parametara za svaki od nanošenih uzoraka

	NTD0	NTD1	NTD2	NTD3	NTD4
MASA SLOJA/ g	0,04	0,04	0,03	0,10	0,19
POVRŠINA/ cm²	107,56	78,29	78,79	100,79	113,97
EFEKTIVNA GUSTOĆA (g/ cm⁻³)	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06
DEBLJINA SLOJA (cm)	3,53E-04	4,99E-04	3,73E-04	9,54E-04	1,60E-03
DEBLJINA SLOJA (μm)	3,53	4,99	3,73	9,54	16,0

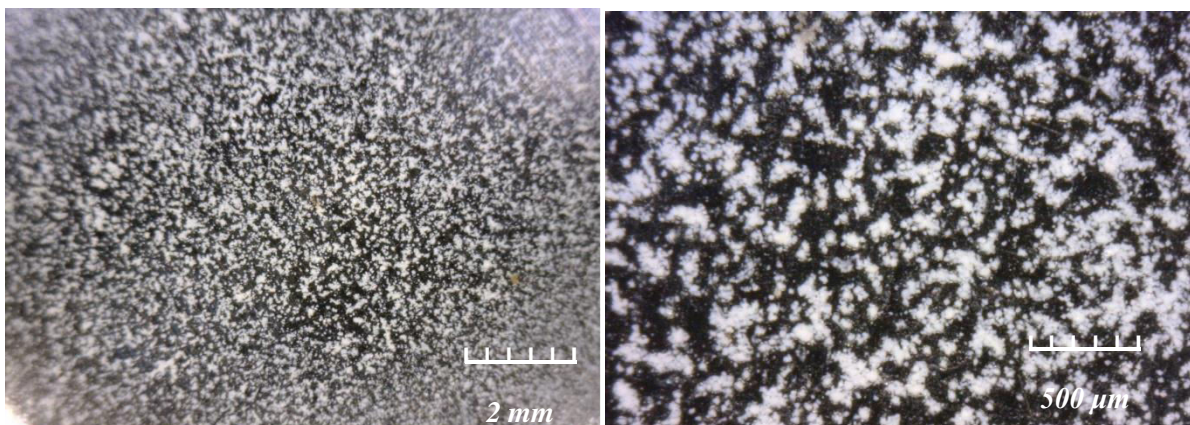


Slika 43. Grafički prikaz debljina nanošenih slojeva u odnosu na uzorak

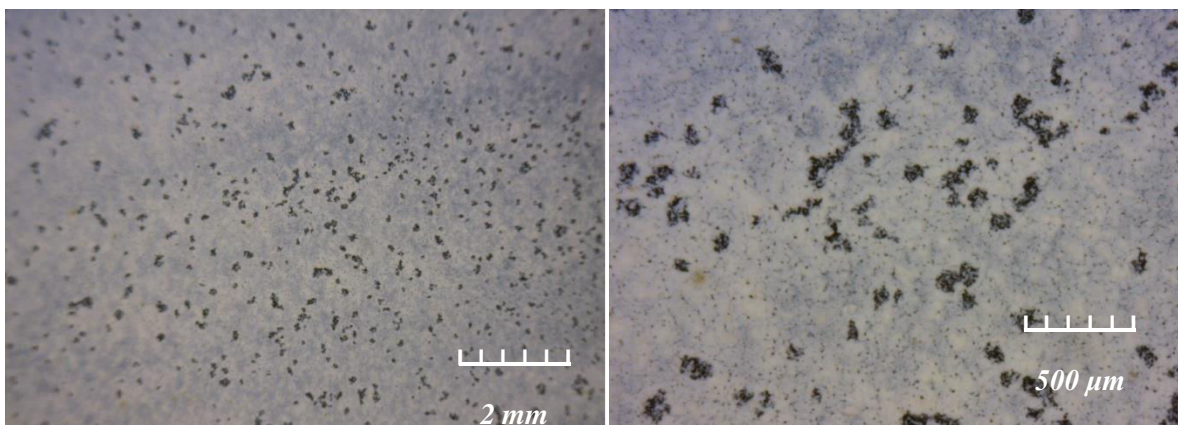
4.2.3. Mehanička postojanost – analiza ljepljivom trakom



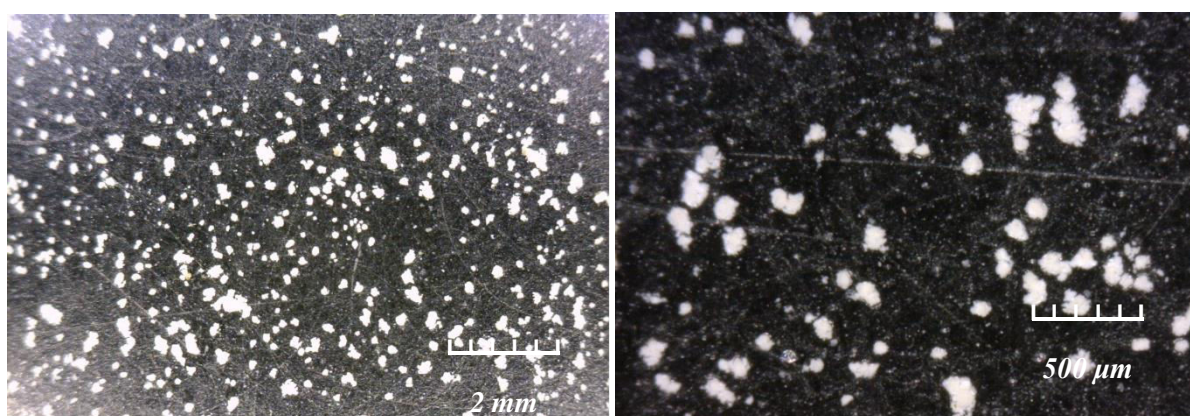
Slika 44. Uzorak NTD0 nakon odljepljivanja ljepljive trake pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



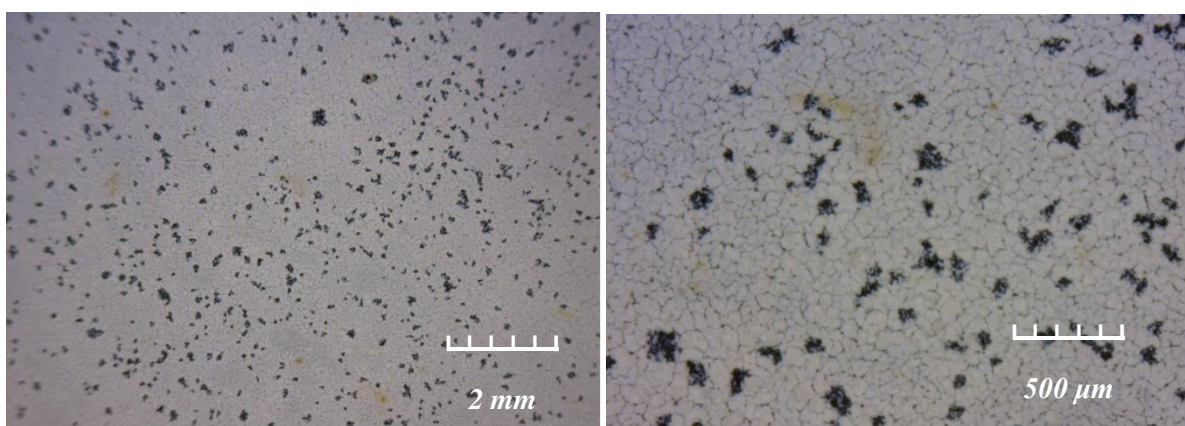
Slika 45. Ljepljiva traka nakon odljepljivanja s uzorka NTD0 pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



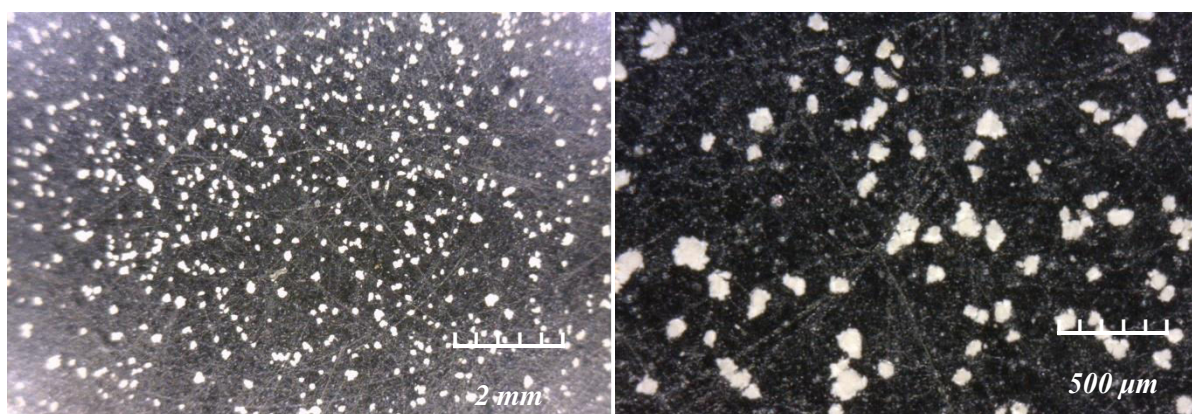
Slika 46. Uzorak NTD1 nakon odljepljivanja ljepljive trake pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



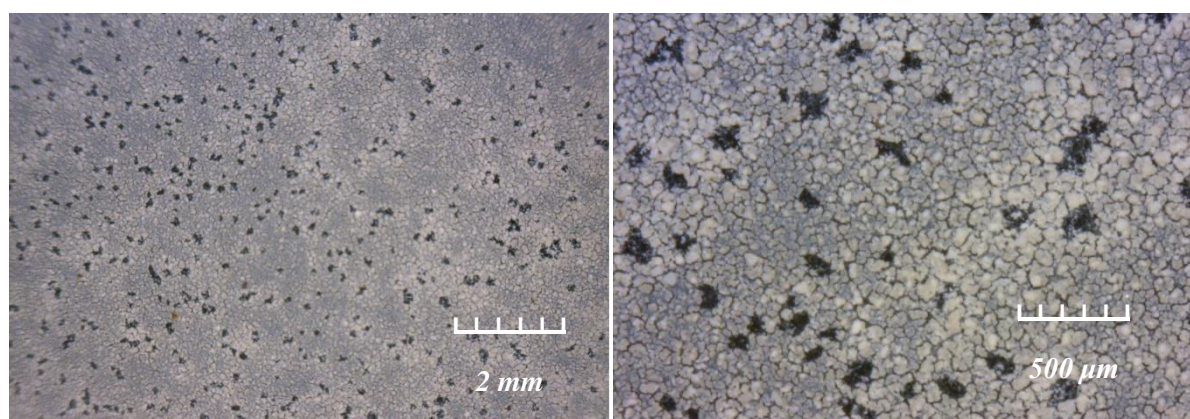
Slika 47. Ljepljiva traka nakon odljepljivanja s uzorka NTD1 pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



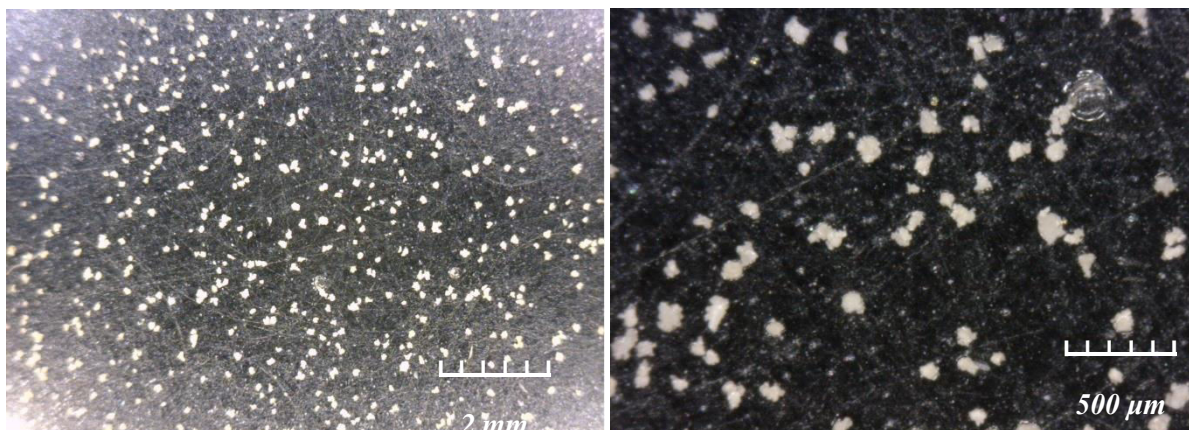
Slika 48. Uzorak NTD2 nakon odljepljivanja ljepljive trake pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



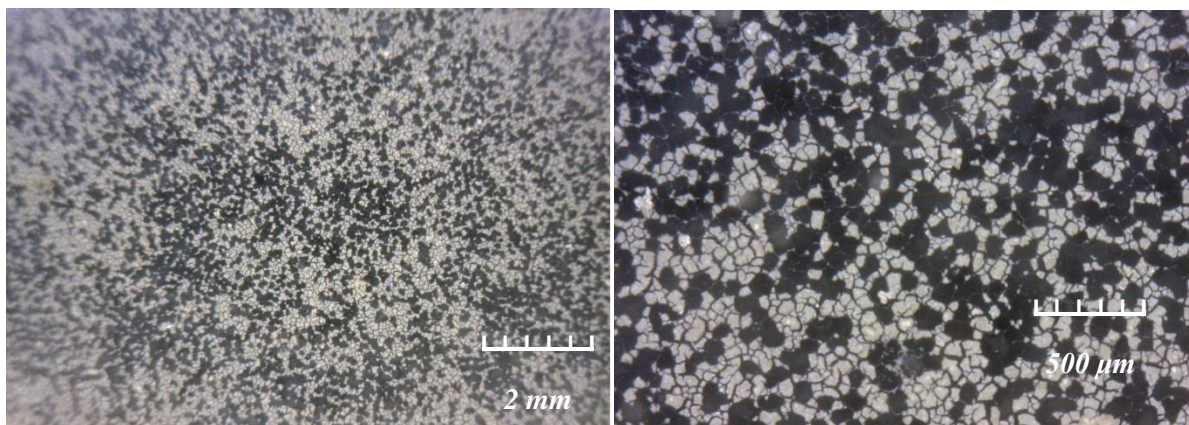
Slika 49. Ljepljiva traka nakon odljepljivanja s uzorka NTD2 pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



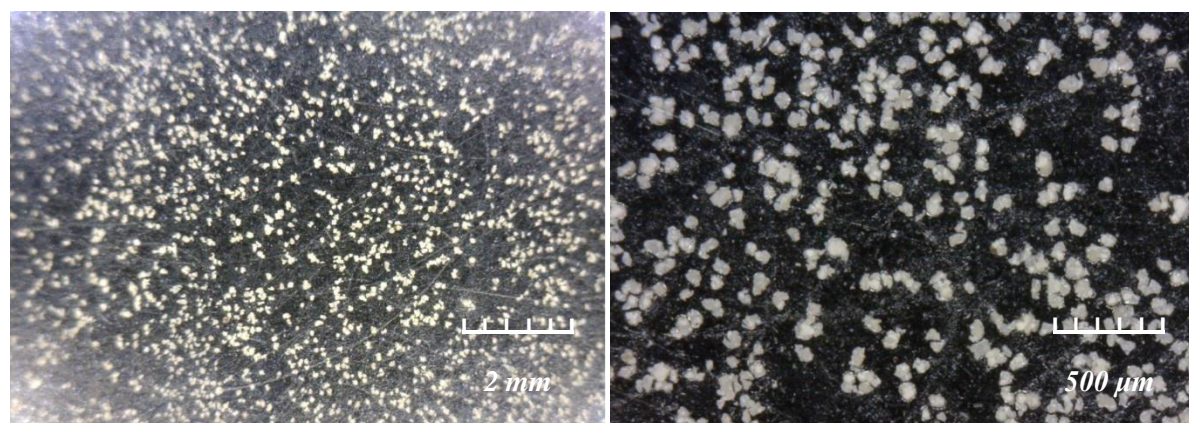
Slika 50. Uzorak NTD3 nakon odljepljivanja ljepljive trake pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



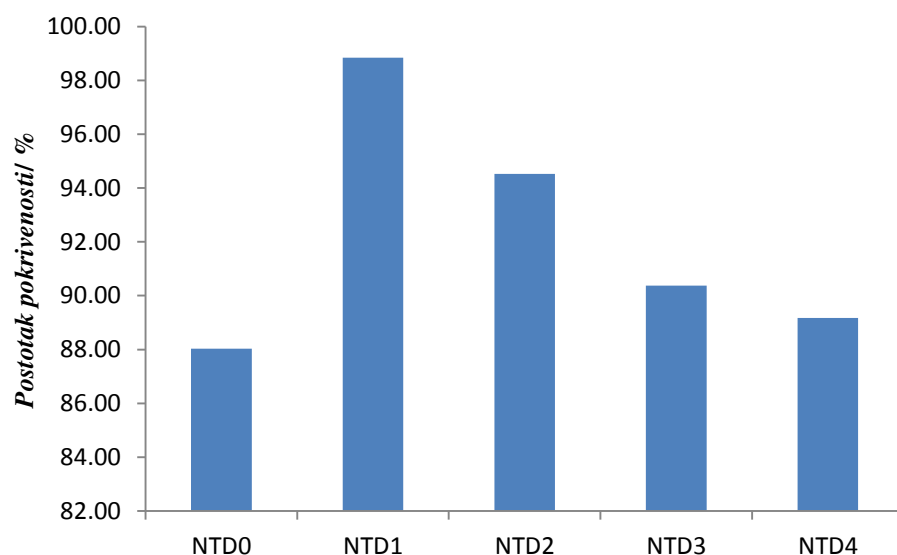
Slika 51. Ljepljiva traka nakon odljepljivanja s uzorka NTD3 pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



Slika 52. Uzorak NTD4 nakon odljepljivanja ljepljive trake pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)



Slika 53. Ljepljiva traka nakon odljepljivanja s uzorka NTD4 pri uvećanju od 60x (lijevo) i 200x (desno)

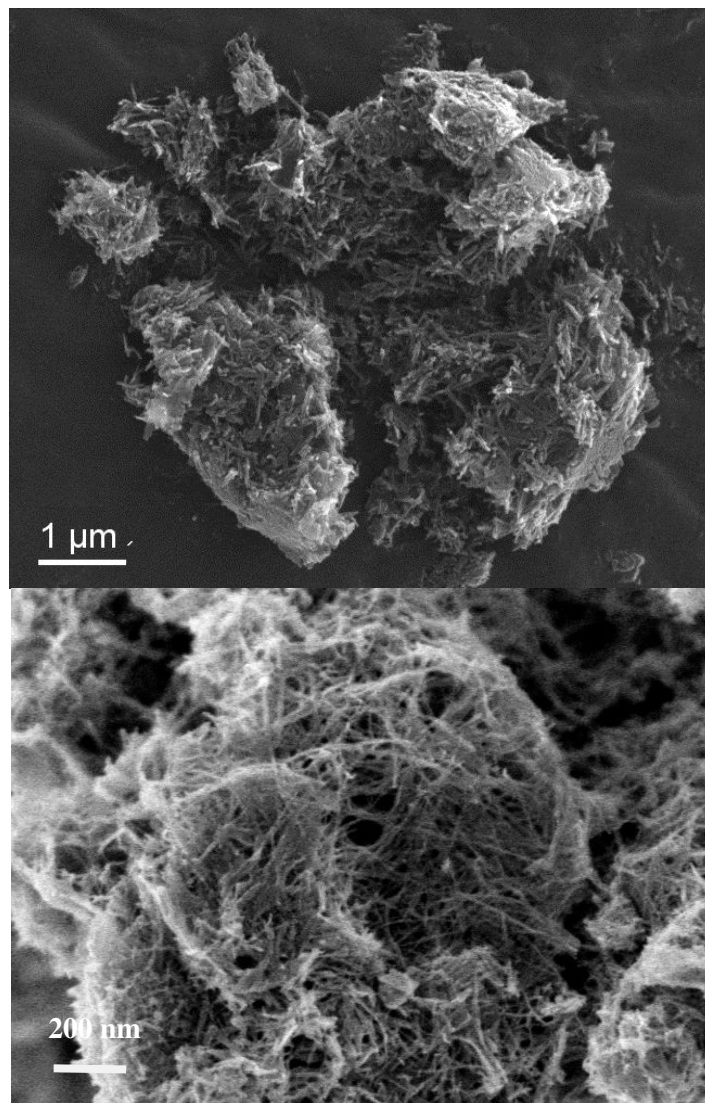


Slika 54. Grafički prikaz relativne postojanosti filma, odnosno udjela površine stakla pokrivene filmom nakon analize ljepljivom trakom

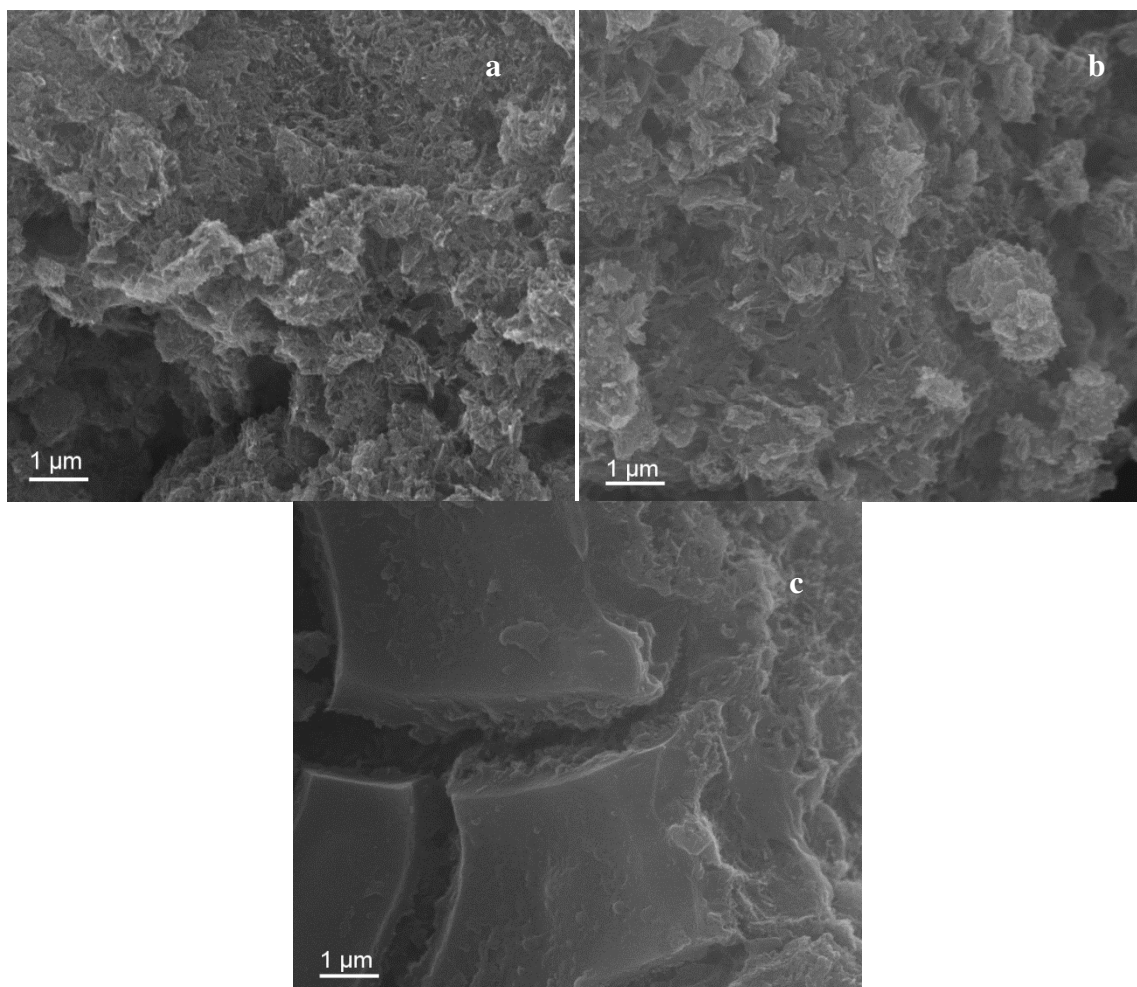
Tablica 4. Podaci za izračunati postotak pokrivenosti svakog od uzoraka

Uzorak	NTD0/ %	NTD1/ %	NTD2/ %	NTD3/ %	NTD4/ %
PRIJE 60x	94,98	100,00	99,94	99,95	87,46
PRIJE 200x	93,54	97,82	99,32	91,80	82,46
TRAKA 60x	20,37	18,68	19,35	17,95	17,94
TRAKA 200x	20,27	12,87	11,84	21,07	24,84
STAKLO 60x	88,04	98,84	94,52	90,37	89,17
STAKLO 200x	83,65	84,13	83,53	87,84	76,79

4.3. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom

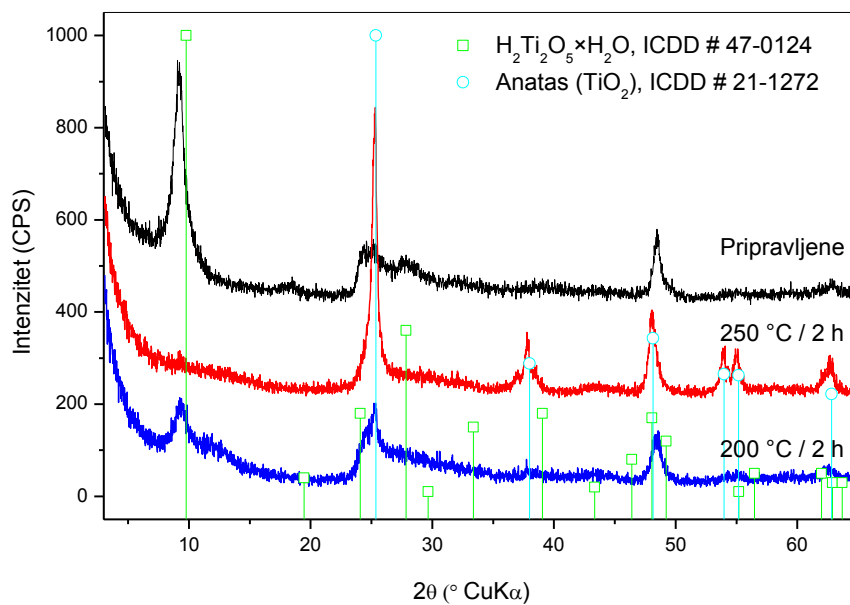


Slika 55. SEM mikrografije pripravljenih titanatnih nanocjevčica

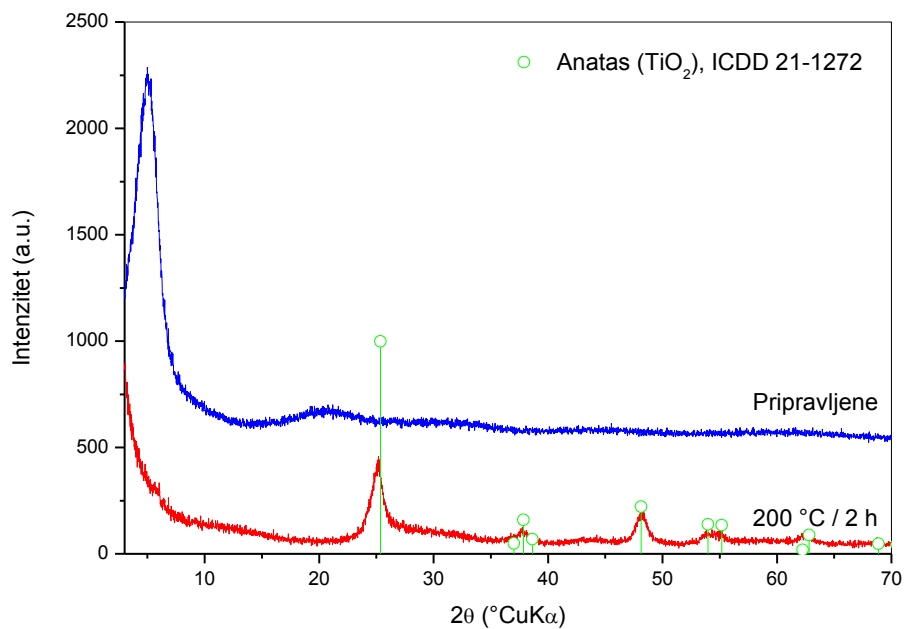


Slika 56. SEM mikrografije uzoraka NTD0 (a), NTD2 (b) i NTD4 (c)

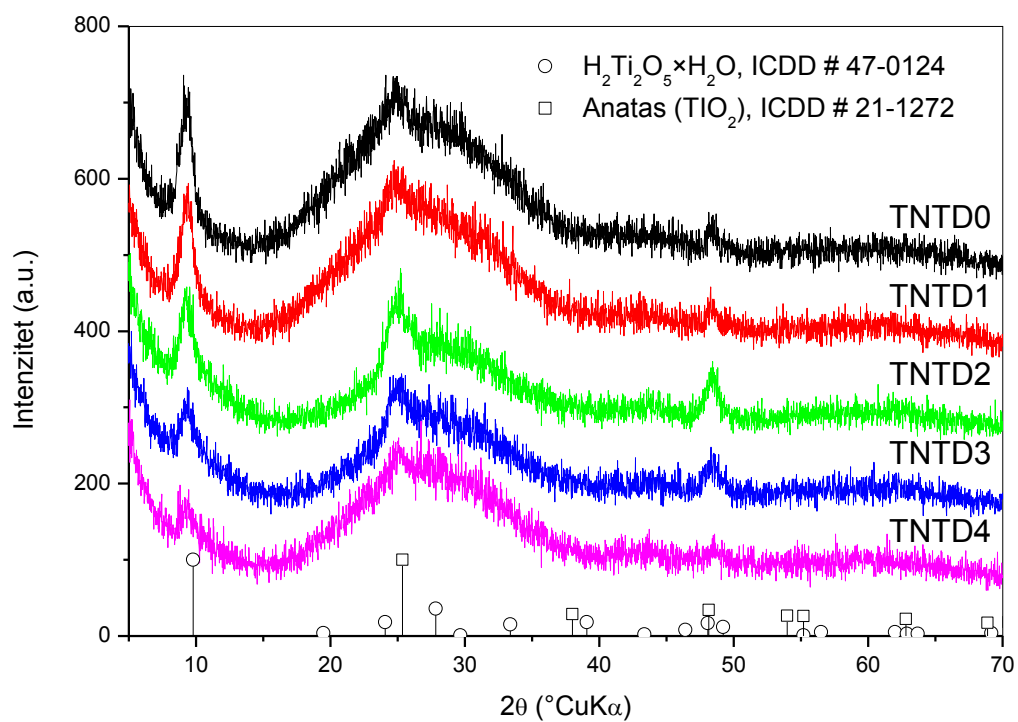
4.4. Rendgenska difrakcijska analiza



Slika 57. Difraktogram titanatnih nanocjevčica prije i poslije termičke obrade na 200 i 250 $^\circ$ C u trajanju od 2 h

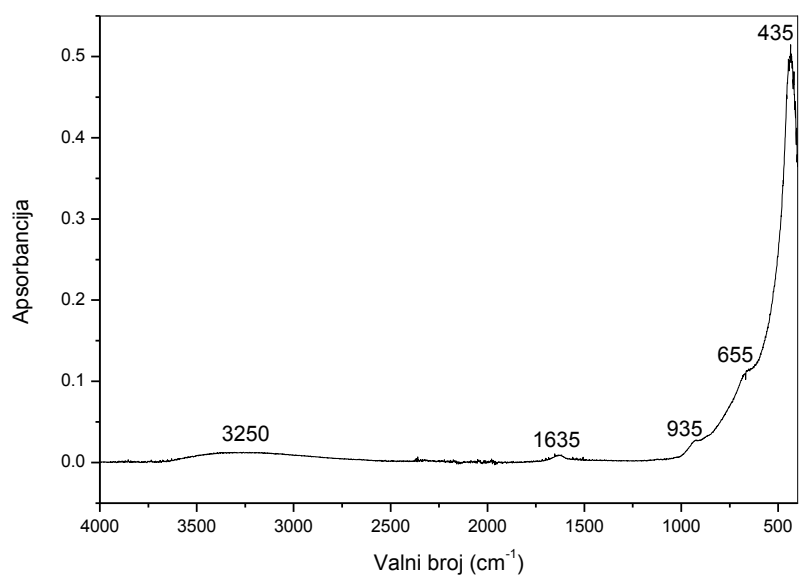


Slika 58. Difraktogram TnB prije i poslije termičke obrade na 200 $^\circ$ C u trajanju od 2 h

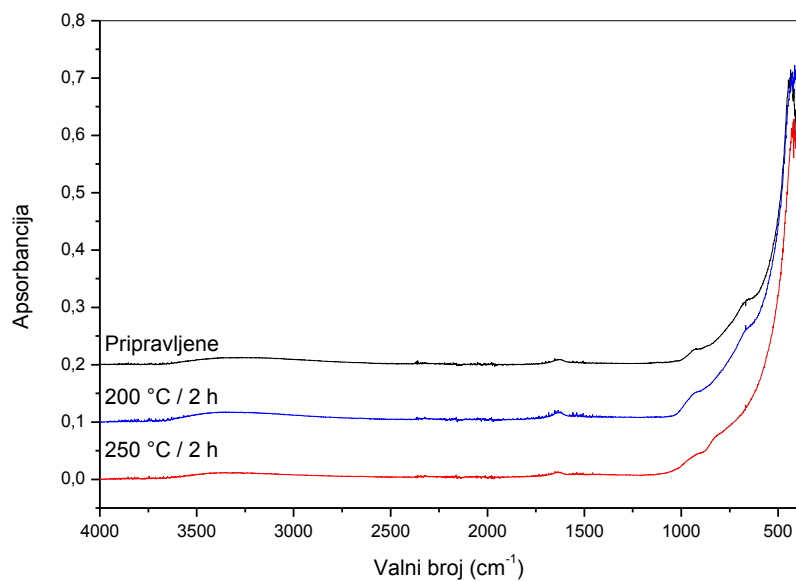


Slika 59. Difraktogrami uzoraka na staklu

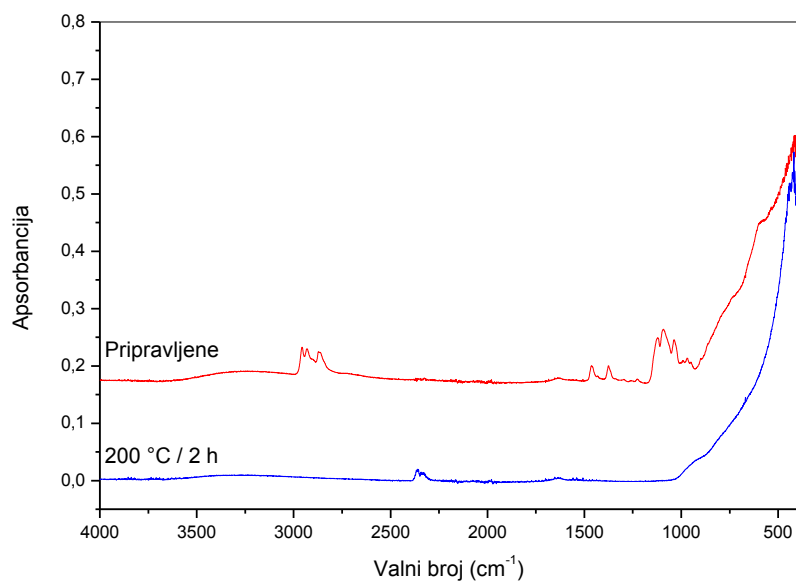
4.5. FTIR analiza



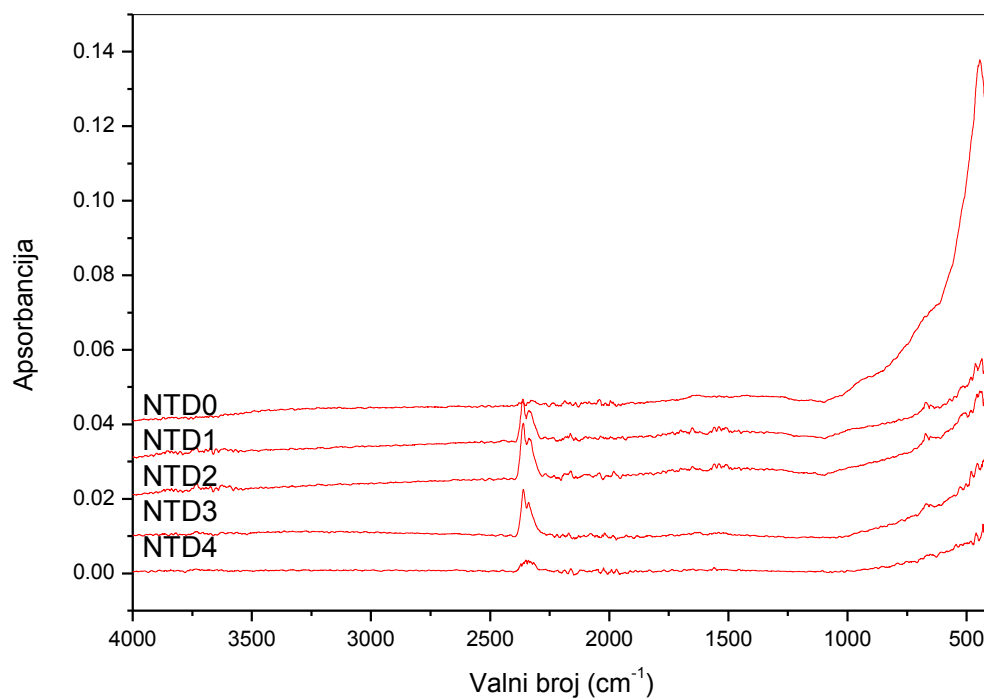
Slika 60. FTIR spektar titanatnih nanocjevčica



Slika 61. FTIR spektri titanatnih nanocjevčica prije termičke obrade, te nakon termičke obrade na 200 °C (plavo) i na 250 °C (crveno)

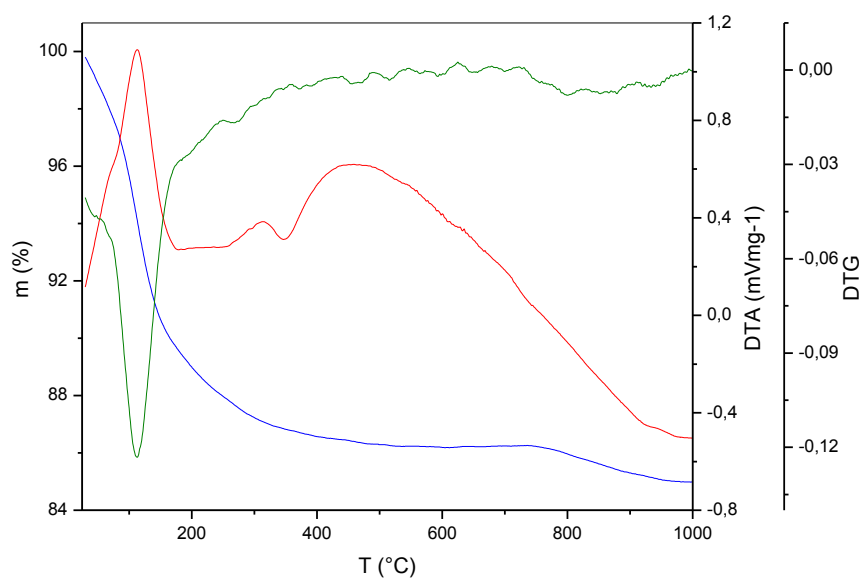


Slika 62. FTIR spektri uzorka TnB prije i poslije termičke obrade na 200 °C u trajanju od 2 h

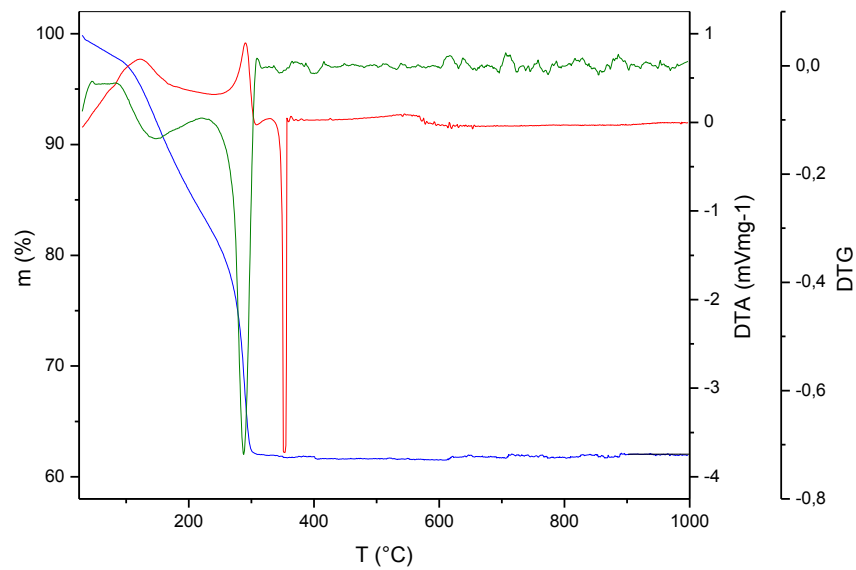


Slika 63. FTIR spektri uzoraka na staklu

4.6. Termičke analize

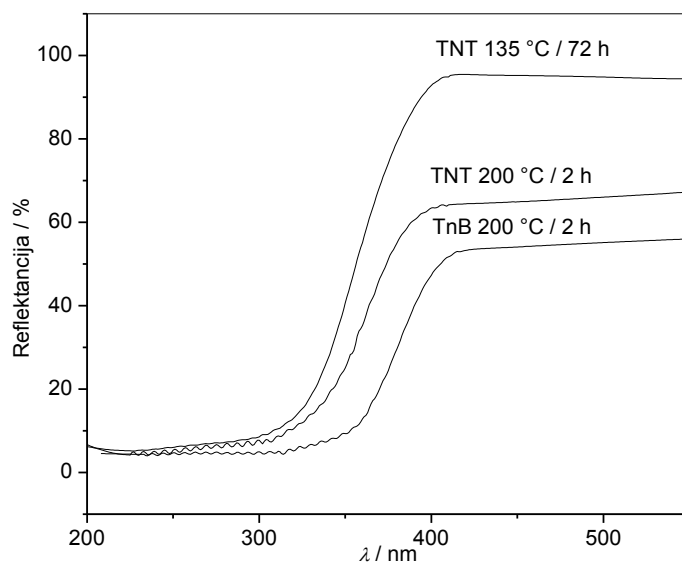


Slika 64. DTA (crvena), TGA (plava) i DTG (zelena) krivulje titanatnih nanocjevčica

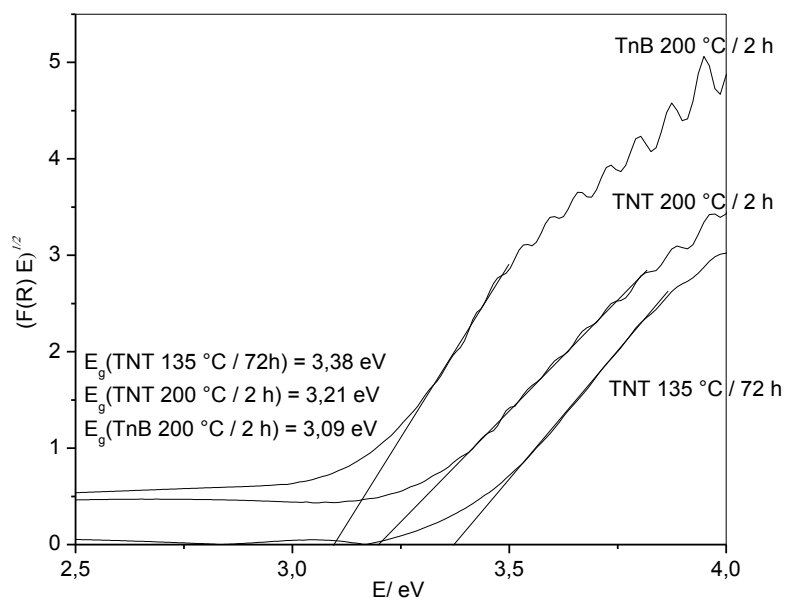


Slika 65. DTA (crvena), TGA (plava) i DTG (zelena) krivulje TnB

4.7. Analiza difuznom reflektancijskom spektroskopijom

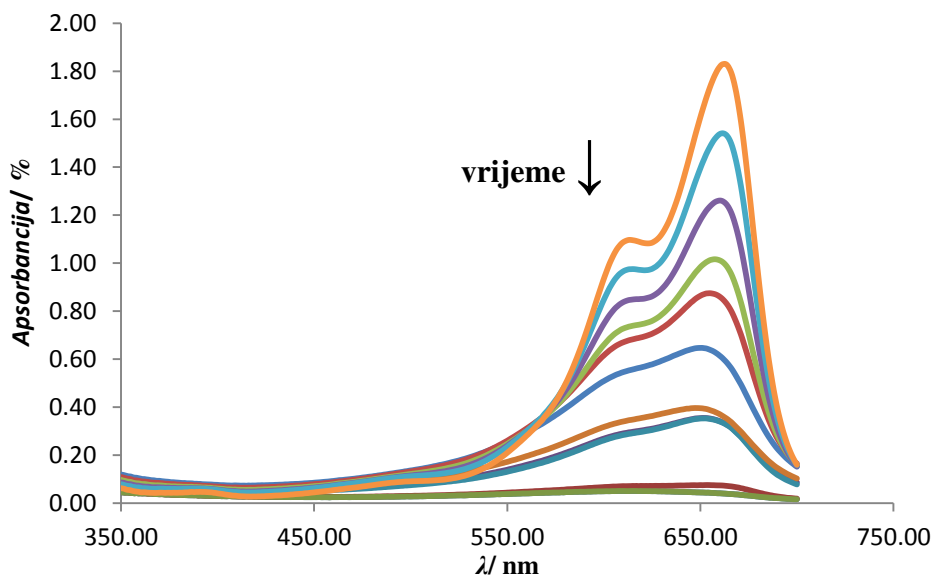


Slika 66. DRS spektri titanatnih nanocjevčica i TnB prije i nakon termičke obrade

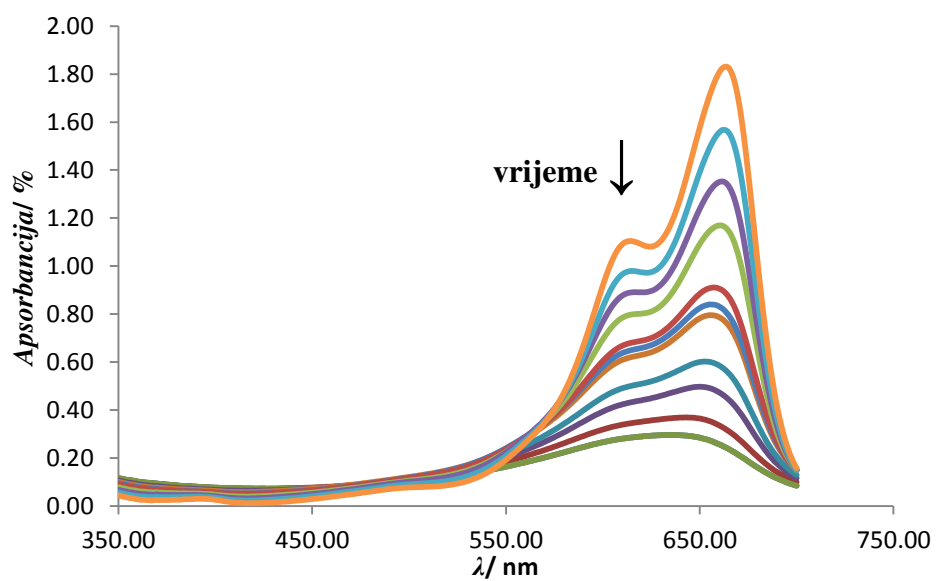


Slika 67. Taucov grafički prikaz za titanatne nanocjevčice i TnB prije i nakon termičke obrade

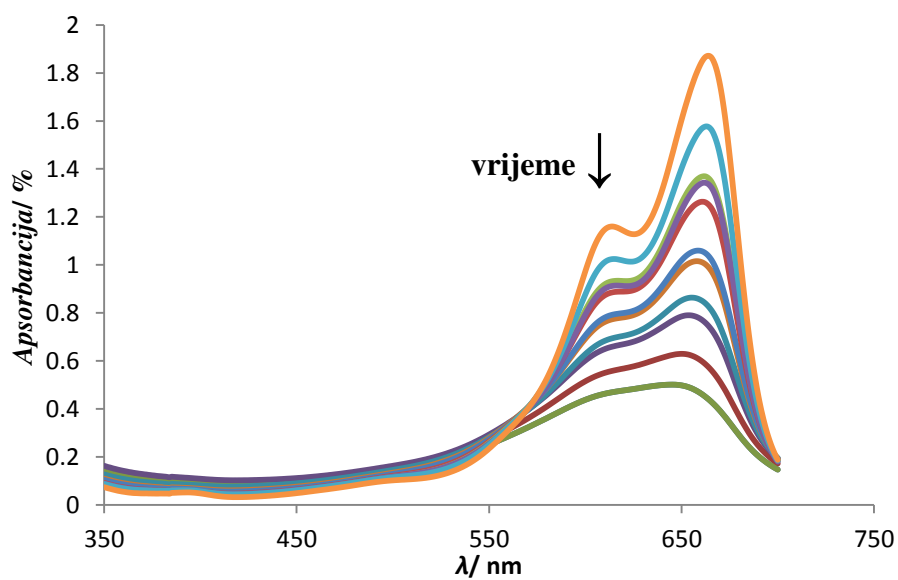
4.8 Analiza fotokatalitičke aktivnosti



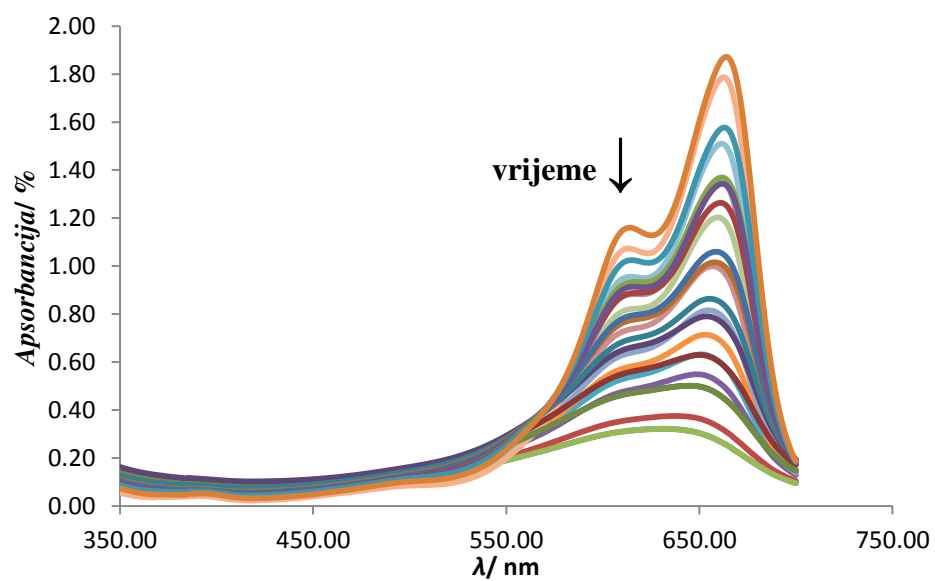
Slika 68. UV-Vis spektri metilenskog modrila nakon degradacije u prisutnosti uzorka NTD0



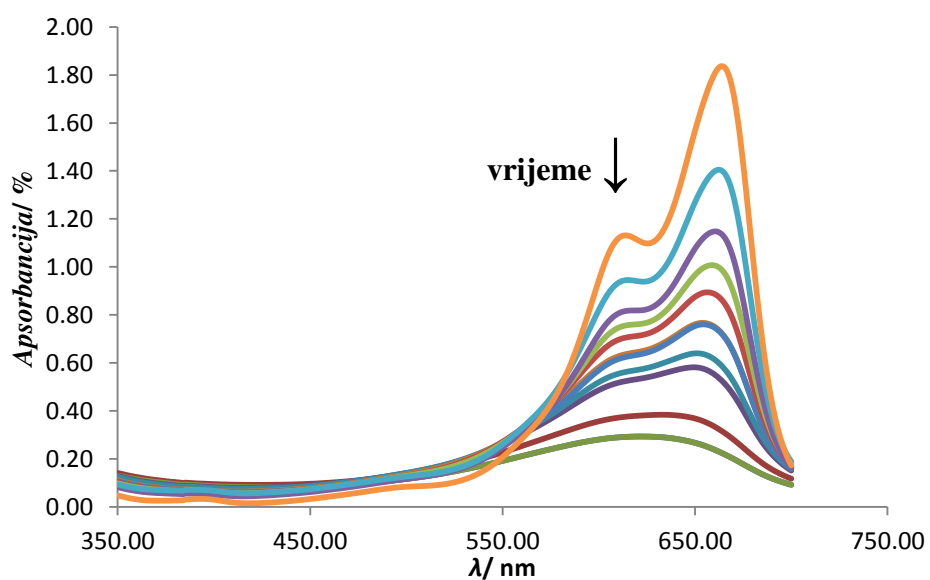
Slika 69. UV-Vis spektri metilenskog modrila nakon degradacije u prisutnosti uzorka NTD1



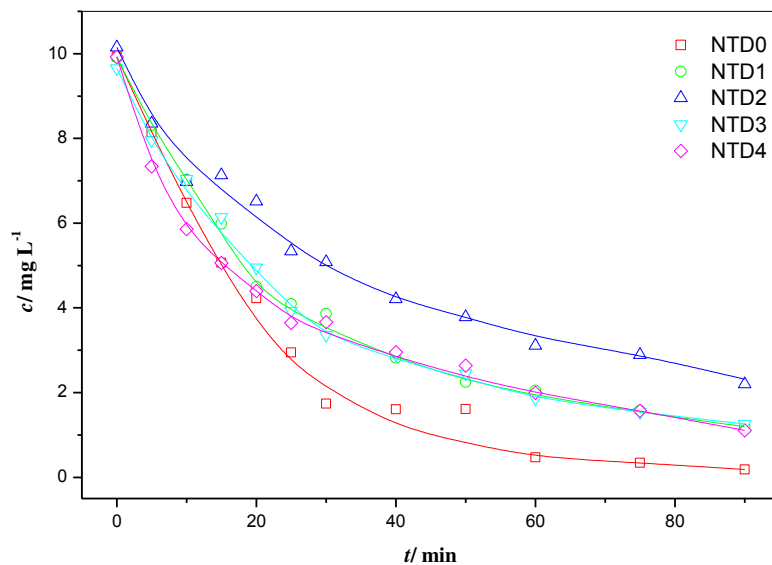
Slika 70. UV-Vis spektri metilenskog modrila nakon degradacije u prisutnosti uzorka NTD2



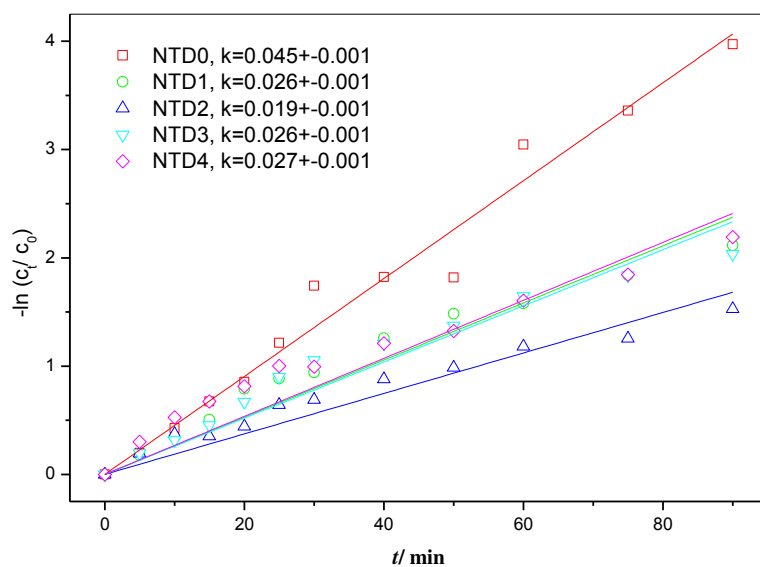
Slika 71. UV-Vis spektri metilenskog modrila nakon degradacije u prisutnosti uzorka NTD3



Slika 72. UV-Vis spektri metilenskog modrila nakon degradacije u prisutnosti uzorka NTD4



Slika 73. Grafički prikazi ovisnosti koncentracije o vremenu ($c_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) za degradaciju metilenskog modrila



Slika 74. Kinetika pseudo prvog reda za degradaciju metilenskog modrila (MB) za sustave NTD0 – NTD4

5. Rasprava

5.1. Vizualna zapažanja

Na slici 32. su pripremljeni uzorci za nanošenje sloja uranjanjem. Utvrđeno je da su uzorci 1, 4, 7 i 10 najstabilniji i homogeni, pa su oni upotrijebljeni za nanošenje slojeva uranjanjem

Na slici 33. su pripremljeni nanošeni slojevi titanatnih nanocjevčica na stakleni supstrat. Slojevi su osušeni, stabilni i kruti.

5.2. Karakterizacija optičkim mikroskopom

5.2.1. *Analiza uzoraka nakon nanošenja uranjanjem*

Na slikama 34.-37., zbog vrlo male količine uspješno nanešenih čestica, primjećuje se da nanošenje sloja uranjanjem nije dalo zadovoljavajuće rezultate, stoga se od te metode odustalo.

5.2.2. *Analiza sloja titanatnih nanocjevčica nanošenog oštricom*

Na slikama 38.-42 prikazane su mikrofografije nanocjevčica nanošenih na stakleni supstrat. Korištena uvećanja su 60x i 200x.

Na slici 38. prikazan je uzorak NTD0 u kojemu nije korišten titanijev n-butoksid. Zamijećena je praškasta mikrostruktura, neravnomjerno raspoređena po supstratu.

Na slikama 39.-42. prikazani su uzorci NTD1 – NTD4, u kojima je korišten titanijev n-butoksid. Na slici NTD1 zamijećena je pravilna, jednolika struktura sloja, dok je na slici NTD4 prikazana jednolika struktura, ali je nanešeni sloj jako ispucan. Trend intenziteta ispucanosti raste s masenim udjelom dodanog titanijevog n-butoksida tokom sinteze. To nije iznenađenje budući da titanijev n-butoksid hidrolizom daje gel koji se sušenjem skuplja što dovodi do pucanja. Što je više alkoksida, ovaj proces bit će izraženiji.

U tablici 3. navedene su izračunate mase nanošenih slojeva za sve uzorke. Korištena gustoća sloja je pretpostavljen podatak na temelju dogovora, dok realno taj broj može znatno varirati. Masa dobivenih slojeva raste s količinom dodanog titanijevog n-butoksida, što ukazuje da

suhi i barem djelomično kristalizirani gel (budući da je termički obrađen) ima veću gustoću od titanatnih nanocjevčica.

5.2.3. Mehanička postojanost – analiza ljepljivom trakom

Na slikama 44.-53 prikazani su mikrografije uzoraka poslije analize ljepljivom trakom (slike 44., 46., 48., 50. i 52.) i ljepljive trake kojima je test proveden (slike 45., 47., 49., 51. i 53.). Na slikama 44. i 45. prikazan je uzorak NTD0 poslije testa i pripadajuća traka.

Odljepljivanjem je otrgnuto relativno puno nanošenog sloja.

Na slikama 46. – 53. prikazani su uzorci za NTD1 – NTD4 poslije testa s pripadajućim trakama. Pomoću statističke analize pokrivenosti slika u programu ImageJ određeni su postoci pokrivenosti stakla, odnosno trake uzorkom, podaci su dani u tablici 4.

Najviše uzorka je otrgnuto sa supstrata s uzorkom najviše koncentracije korištenog butoksida. Bilo bi pogrešno pretpostaviti da povećavanje udjela butoksida dovodi do slabljenja adhezivnih sila između supstrata i nanošenog sloja. Naprotiv, svi slojevi koji su pripremljeni s određenim udjelom alkoksida su postojaniji nego sloj bez alkoksida. Može se zaključiti da će umjerena količina butoksida omogućiti dobro povezivanje supstrata i nanocjevčica a stvorene sile će biti dovoljno jake da održe nanoseni sloj na površini, no daljnjim povećavanjem udjela butoksida, nanoseni sloj će biti sve više ispucan. Kako je ranije navedeno, ovo je posljedica procesa sušenja hidroliziranog i kondenziranog gela. [44] Ovakav ispucani sloj imat će puno manju mehaničku stabilnost te će pri analize ljepljivom trakom na traci ostajati čitave ljuskice nanošenog sloja.

5.3. Analiza pretražnim elektronskim mikroskopom

Morfologija čistih titanatnih nanocjevčica i smjese titanatnih nanocjevčica i titanijskog n-butoksida nanošenih na stakleni supstrat analizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom.

Slika 55. prikazuje SEM sliku sintetiziranih čistih titanatnih nanocjevčica. Slika prikazuje jednodimenzionalne strukture nanocjevčica duge po nekoliko mikrometara, dok

njihov vanjski promjer iznosi do deset nanometara. Nanocjevčice su aglomerirane u veće, trodimenzionalne strukture, tvoreći naizgled makro-materijal.

Slika 56. prikazuje titanatne nanocjevčice nanosene na stakleni supstrat. Motrene su titanatne nanocjevčice pripravljene uz 0% (56. a), 23,53% (56. b) i 55,17% (56. c) masenih udjela titanijskog n-butoksida.

Na slikama 56. a) i 56. b) vidljive su titanatne nanocjevčice. Slika 56. a) odnosi se na uzorak koji je nanošen na staklo bez dodatka titanijskog butoksida, dok je na slici 56. b) uzorak u kojem je maseni udio titanijskog n-butoksida iznosio 23,53%. Mikrostruktura je posve u skladu sa sastavom te se primjećuju titanatne nanocjevčice u matrici gela. Sudeći po mikrostrukтури sinteza uz takvu količinu titanijskog n-butoksida je poželjna jer doprinosi kompaktnosti sloja.

Na slici 56. c) zamijećena je mikrostruktura s vidljivo ispucanim i izoliranim dijelovima sloja. Na ovoj slici nisu zamijećene definirane strukture nanocjevčica. Unutar svake ljuskice mikrostruktura se čini kompaktnija što je posljedica više koncentracije titanijskog n-butoksida korištenog prilikom pripreme uzorka. Veći udio butoksida promoviraće bolju kondenzaciju titanatnih struktura. Međutim, termička obrada ovakvog sloja na temperaturama iznad 200 °C uzrokuje razaranje i pucanje nanošenih slojeva zbog kapilarnih sila i površinske napetosti nanošenog sloja.

5.4. Rendgenska difrakcijska analiza

Na slici 57. prikazan je difraktogram dobivenih titanatnih nanocjevčica. Difrakcijski maksimumi javljaju se pri približno $2\theta = 9^\circ, 25^\circ, 28^\circ$ i 48° . Ovakav difraktogram se u velikom dijelu podudara s difraktogramom na ICDD PDF kartici 47-124, što ukazuje da se radi o nanocjevčicama tipa $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Djelomične razlike u difraktogramu posljedica su postojanja različitog broja slojeva u nanocjevčicama [45]. Sudeći po bazalnom refleksu (pri približno $2\theta = 9.4^\circ$) nanocjevčice su uspješno prevedene u H-oblik. Naime u Na-obliku nanocjevčica ovaj bi se difrakcijski maksimum pojavio pri približno $2\theta = 10^\circ$. Ulaskom natrijevih kationa između slojeva međuplošni razmak smanjuje u odnosu na onaj H-oblika nanocjevčica budući da su H_3O^+ kationi nešto veći. Uz navedene rezultate, bitno je spomenuti da su maksimumi nanocjevčica široki i relativno slabi, što ukazuje na njihove nanodimenzijske. Na slici 57. također je prikazan difraktogram dobivenih titanatnih

nanocjevčica, te nanocjevčica termički obrađenih pri 200 °C i 250 °C. Zapaženi su isti difrakcijski maksimumi kao i za prethodni uzorak, s dodatkom signala na približno $2\theta = 25,5^\circ, 38,5^\circ, 48,2^\circ, 55^\circ$ i $62,5^\circ$. Navedeni difrakcijski maksimumi potiču od anatasa. U uzorcima koji nisu termički obrađeni ne zamjećuje se prisutnost anatasa, no na temperaturi od 200 °C primijećeno je prisutnost ove faze. [46] Na toj temperaturi prisutni su difrakcijski maksimumi anatasa ali i difrakcijski maksimumi titanatnih nanocjevčica. Nakon termičke obrade pri 250 °C difraktogram pokazuje samo postojanje anatasa, čiji su difrakcijski maksimumi intenzivniji, dok su difrakcijski maksimumi karakteristični za nanocjevčice ne primjećuju.

Na slici 58. prikazan je difraktogram gela nastalog iz titanijeva n-butoksida, te istog gela termički obrađenog pri 200 °C tijekom 2 h. Ovi uzorci su pripremljeni kako bi se dobio uvid u termičku evoluciju čistog titanijeva n-butoksida. Zbog preklapanja maksimuma termički obrađenog titanijevog n-butoksida i anatasa, može se zaključiti da zagrijavanjem na 200 °C titanijev n-butoksid prelazi u anatas

Na slici 59. grafički su prikazani difraktogrami za sve uzorke nanošenih titanatnih nanocjevčica na stakleni supstrat. Zapaženi su difrakcijski maksimumi i anatasa i titanatnih nanocjevčica. Dominantni signali ovih faza pojavljuju se pri $2\theta = 9,5^\circ$ za nanocjevčice i $2\theta = 48,1^\circ$ za anatas. Iz omjera ovih dvaju difraktograma moguće je procijeniti količinski odnos prisutnih faza. Količina nanocjevčica se tako smanjuje s količinom dodanog titanijevog n-butoksida. Količina anatasa raste od NTD0 do NTD2, nakon čega pada do NTD4. Moguć razlog ovoj pojavi je pucanje filma opisano ranije. Dodatno objašnjenje ovoj pojavi slijedi iz prisutnosti širokog signala koji se zapaža oko $2\theta = 25^\circ$. Ovo je tzv. „amorfni halo“ – široki maksimum tipičan za amorfne materijale, a tipičan je za stakla, zbog njihove amorfne strukture. [47] Velika je vjerojatnost da amorfni halo potječe od stakla na koji je uzorak nanošen. Nanošeni sloj je relativno tanak, pa se rendgenske zrake imaju dovoljan intenzitet da prodru kroz njega u staklo.

5.5. FTIR analiza

Slika 60. prikazuje FTIR spektar čistih nanocjevčica. Na spektru se primjećuje slab signal na 1635 cm^{-1} , koji upućuje na postojanje hidroksilnih grupa koje potječu od molekula

vode adsorbiranih na površinu. Signali u području $500\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ govore o postojanju Ti-O veza. Signal na 655 cm^{-1} opisuje vibracije Ti-O veze, a signal na 935 cm^{-1} opisuje rastezanje iste veze. Slab i širok signal na 3250 cm^{-1} upućuje na postojanje hidroksilnih grupa, koje mogu dolaziti od Ti-OH površinskih grupa, ili od adsorbirane vode. [48] Slika 61. prikazuje FTIR spektre nanocjevčica koje nisu termički obrađene te nanocjevčica termički obrađenih na $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ i na $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dobiveni spektri vrlo su slični spektru uzorka koji nije termički obrađen. Na slici 62. prikazani su FTIR spektri titanijeva n-butoksida gela te gela termički obrađenog pri $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vidljivo je da uz termičku obradu titanijev n-butoksid prelazi u drugačiju fazu, za koju je preko XRD analize ustanovljeno da je anatas. Slab maksimum na 2350 cm^{-1} pripada ugljikovom dioksidu, koji se veže na uzorak iz zraka tokom termičke obrade

Na slici 63. grafički su prikazani rezultati FTIR analize za uzorke NTD0 – NTD4. Svi spektri osim NTD0 sadržavaju signal na 2350 cm^{-1} , za kojega je pretpostavljeno da pripada adsorbiranom ugljikovom dioksidu iz zraka. [49] Signali na 650 cm^{-1} povezani su s vibracijama Ti-O veze. [48]

5.6. Termičke analize

DTA/TGA analize titanatnih nanocjevčica napravljene su kako bi se dobio uvid u promjene do kojih dolazi zagrijavanjem, primjerice gubitak adsorbirane vode te fazne transformacije. Na slici 64. grafički su prikazani rezultati TGA, DTG i DTA analiza nanocjevčica. Termogravimetrijska analiza pokazuje strmi gubitak mase od sobne temperature do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, koji ukazuje na gubitak površinski adsorbirane međuslojne i strukturne vode. Gubitak mase oko $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ vjerojatno se može pripisati oksidaciji čađe zaostale od raspada titanijevog n-butoksida što koincidira sa strukturnom transformacijom anatasa u rutil. [17] DTG krivulja prikazuje intenzivan i brz pad mase do oko $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, što je posljedica gubitka površinski adsorbirane vode. Analogan tome je i DTA endotermni signal na istoj temperaturi. Nadalje, DTG krivulja ostaje konstantna. Na DTA krivulji se, osim procesa gubitka vode u području od sobne temperature do $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ primjećuje i egzotermni signal između 300 i $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ koji je posljedica transformacije nanocjevčica u anatas..

Na slici 65. grafički su prikazani rezultati TGA, DTG i DTA analiza za titanijev n-butoksid. Na TG krivulji vide se tri područja s različitom dinamikom gubitka mase između sobne temperature i $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Istovremeno DTA krivulja pokazuje endotermne krivulje centrirane pri

100, odnosno 300 °C. Sve to posljedica je gubitka vode i procesa raspada nehidroliziranih butoksi grupa. [50] Egzotermni pik pri 350 °C posljedica je kristalizacije anatasa.

5.7. Analiza difuznom reflektancijskom spektroskopijom

Kako bi se ustanovile energije zabranjenih zona, napravljena je DRS analiza dobivenih titanatnih nanocjevčica i titanatnih nanocjevčica zagrijanih na 200 °C.

Na slikama 66. i 67. grafički su prikazani DRS spektri titanatnih nanocjevčica koje nisu termički obrađene te nanocjevčica termički obrađenih pri 200 °C i gela obrađenog na istoj temperaturi. Materijal pokazuje dobru apsorbanciju u UV području i dobru reflektanciju u vidljivom dijelu spektra. Taucovim grafičkim prikazom, odnosno ekstrapolacijom pravca dobivena je energije zabranjene zone. Za titanatne nanocjevčice zabranjena zona iznosi 3,38 eV, a za termički obrađene titanatne nanocjevčice iznosi 3,21 eV. Zabranjena zona gela termički obrađenog pri 200 °C iznosi 3,09 eV. Zabranjena zona nanocjevčica koje nisu naknadno termički obrađivane bliska je vrijednosti dobivenoj u ranijim istraživanjima, dok je vrijednosti za termički obrađene nanocjevčice bliska anatasu. [51] Slična vrijednost dobiva se i za termički obrađeni gel. Naime, pri temperaturi od 200 °C i jedan i drugi materijal barem djelomično prelaze u anatas

5.8. Analiza fotokatalitičke aktivnosti

5.8.1. UV-Vis analiza degradacije metilenskog modrila

Fotokatalitička svojstva titanatnih nanocjevčica ispitana su preko degradacije organske boje pod UV svjetlošću. Kao boja je korišteno metilensko modrilo. Svi uzorci pokazali su značajne degradacijske promjene (slike 68-72.). Na slici 73. vidljivo je kako je najviše metilenskog modrila degradiralo u prisutnosti uzorka NTD0, gdje je oko 95% boje degradiralo unutar 90 minuta. Uzorci NTD1, NTD3 i NTD4 pokazuju sličnu moć degradacije, sa otprilike 90% degradirane boje unutar 90 minuta. Uzorak NTD2 pokazao je najslabije djelovanje, tek oko 80% boje je razgrađeno unutar 90 minuta.

5.8.2. Analiza kinetike degradacije

Na temelju dobivenih podataka proučavana je degradacijska kinetika metilenskog modrila. Korišten je kinetički model pseudo-prvog reda, na slici 74. prikazana je grafička ovisnost vrijednosti $-\ln(C_t/C_0)$ MB o vremenu izlaganja UV zračenju u prisutnosti katalizatora. Budući da je dobivena linearna ovisnost može se zaključiti da je model pseudo-prvog reda prihvatljiv za opis procesa degradacije u prisutnosti katalizatora. Činjenica da se brzina degradacije može opisati ovim modelom ukazuje da je brzina degradacije proporcionalna pokrivenosti površine katalizatora bojom. Naime, u vodenoj suspenziji titanatne nanocjevčice imaju negativan zeta potencijal što povećava afinitet kationskih vrsta poput metilenskog modrilaka adsorpciji na njihovu površinu. S druge strane čestice titanijeva oksida su u neutralnom mediju pozitivno nabijene pa na njima ne dolazi do adsorpcije MB. Slijedi da povećanjem udjela anatasa u katalizatoru dolazi do smanjenja količine MB adsorbirane na katalizatoru. Budući da je brzina degradacije proporcionalna pokrivenosti površine dolazi do smanjenja brzine procesa degradacije.

Međutim, osim omjera titanatnih nanocjevčica i anatasa, energija zabranjene zone također može doprinijeti katalitičkoj aktivnosti. Naime, elektrone iz struktura s manjom energijom zabranjene zone biti će lakše pobuditi. Pretpostavljeno je da se rekombinacija elektrona i šupljina događa dovoljno sporo da ne utječe na kinetiku. Ionizacijom oslobođeni elektron će tako se kretati prema površini nanocjevčica, gdje može reagirati sa kisikovim atomima. Također, šupljine će reagirati s hidroksilnim skupinama vode ili hidroksidnih aniona, i tvoriti visoko reaktivni OH^* radikal. Tako će u strukturama s manjom energijom zabranjene zone biti više ekscitiranih parova elektron-šupljina. [52] Međutim, u energijama zabranjene zone titanatnih nanocjevčica i gela nakon zagrijavanja nema velike razlike, teško je potvrditi ovu hipotezu. Naposljetku, treba uzeti u obzir i stanje površine uzorka. Na grubljim površinama, upadno ili sekundarno zračenje obasjava veću površinu, pa je moguća brža katalitička reakcija. Glatke površine, iako veće stabilnosti sloja, bit će inferiornije grubljima glede katalitičke aktivnosti.

6. Zaključak

Sol-gel procesom pripravljene su smjese titanatnih nanocjevčica i titanijskog n-butoksida. Gelovi su nanošeni na stakleni supstrat dvjema metodama - nanošenjem uranjanjem i aplikatorom slojeva „Doctor blade“. Nakon nanošenja, smjese su osušene i kalcinirane te su tako pripremljeni tanki filmovi.

Metoda nanošenja uranjanjem nije pokazala zadovoljavajuće rezultate, zbog čega se od nje odustalo, a provedena je metoda aplikatorom slojeva.

Filmovi pokazuju kompozitnu morfologiju nanocjevčica-gel u kojoj su snopovi nanocjevčica povezani gelom. Filmovi pripremljeni bez alkoksida ili s većom količinom alkoksida pokazuju veći udio defekata, čak pukotina. Glatkiji filmovi s manje defekata pokazali su veću mehaničku stabilnost.

Filmovi se sastoje od titanatnih nanocjevčica i anatasa a moguća je prisutnost i netransformiranog titanatnog gela. Dok udio titanatnih nanocjevčica ravnomjerno opada s povećanjem omjera alkoksida i nanocjevčica, udio anatasa nije proporcionalan inicijalnoj količini alkoksida zbog kompleksnih mikrostrukturnih odnosa.

Svi filmovi pokazali su se učinkovitim fotokatalizatorima. Najveću učinkovitost pokazao je uzorak bez alkoksida. Utvrđeno je da se proces degradacije MB u prisutnosti fotokatalizatora kinetički može opisati modelom pseudo-prvog reda. Slijedi da je brzina degradacije boje proporcionalna pokrivenosti površine a ona je veća za filmove s većim udjelom titanatnih nanocjevčica zahvaljujući većem afinitetu kationskih vrsta ka adsorpciji na površinu nanocjevčica. Drugi čimbenik koji je utjecao na fotokatalitičku učinkovitost bila je smanjena pristupačnost titanatnih nanocjevčica i ograničenja u prijenosu tvari.

Istraživanje je pokazalo da se tanki filmovi pripremljeni nanošenjem smjese titanatnih nanocjevčica i titanijskog alkoksida na staklo mogu koristiti u fotokatalitičkim procesima. Na ovaj način eliminira se potreba za uklanjanjem heterogenog katalizatora iz suspenzije. Umjerena količina alkoksida u smjesi povoljno djeluje na mehaničku stabilnost filma bez pretjeranog smanjenja fotokatalitičke aktivnosti.

7. Popis simbola

AFM – „Atomic force microscope“, mikroskop atomske sile (sa eng.)

C – Koncentracija reaktanta u reakciji

C_0 – Početna koncentracija bojila

C_t – Koncentracija bojila tijekom procesa degradacije u vremenu

CVD – „Chemical vapour deposition“, kemijsko nanošenje iz pare (sa eng.)

DRS – Difuzna reflektancijska spektroskopija

DSSC – „Dye-sensibilized solar cells“, bojom senzibilizirane solarne ćelije (sa eng.)

DTA – Diferencijalna termička analiza

DTG – Diferencijalna termogravimetrijska analiza

d – Međuplošni razmak unutar kristala u Braggovoj jednadžbi

FTIR - „Fourier-transform infrared spectroscopy“, infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

FTO – „Fluorine doped Tin Oxide glass“, elektroda od kositrena oksida dopirana fluorom (sa eng.)

K – Adsorpcijski koeficijent reaktanta

k – Konstanta kinetike prvog reda

k_r – Konstanta brzine reakcije

MB - „Methylene blue“, metilensko modrilo

n – Cijeli broj u Braggovoj jednadžbi

PEG – Polietilen-glikol

PVD – „Physical vapour deposition“, fizikalno nanošenje iz pare (sa eng.)

R – Reflektancija s beskonačno debelog uzorka

RGB - „red, green and blue“, sustav prikaza boja na ekranu

SEM – „Scanning electron microscope“, pretražni elektronski mikroskop (sa eng.)

STM - „Scanning tunneling microscope“, pretražni tunelirajući mikroskop (sa eng.)

$\sin\theta$ – Sinus upadnog kuta zračenja u Braggovoj jednažbi

TGA – Termogravimetrijska analiza

TNT – Titanatne nanocjevčice

UV – Ultraljubičasto područje spektra zračenja

UV-Vis – Ultraljubičasto i vidljivo područje spektra zračenja

XRD – „X-ray diffraction“, Rendgenska difrakcija (sa eng.)

ε – elektronsko stanje, bezdimenzijska

λ – Valna duljina u Braggovoj jednažbi

$\rho(\varepsilon)$ – gustoća elektronskih stanja, eV^{-1}

8. Literatura

1. D. Hoornweg , P. Bhada-Tata; „What a waste“ – a global review of solid waste management; The World bank, Urban Development, No. 15, March 2012
2. United States Environmental Protection Agency; Hazardous Waste Identification (40 CFR Parts 261); Solid Waste and Emergency Response (5305W), EPA530-K; September 2005
3. G. Schmid, M. Decker, H. Ernst, H. Fuchs, W. Grünwald, A. Grunwald, H. Hofmann, M. Mayor, W. Rathgeber, U. Simon, D. Wyrwa; Small Dimensions and Material Properties - A Definition of Nanotechnology; Graue Reihe Nr. 35, November 2003
4. L. Filippini and D. Sutherland; Nanotechnologies - Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities; European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Industrial technologies (NMP), Unit G.4 — Nano Sciences and Nano Technologies, EUR 24957, 2013
5. C. Lauterwasser; Opportunities and risks of Nanotechnologies; Allianz AG, Report in co-operation with the OECD International Futures Programme; 2014
6. P. Harrison; Quantum wells, wires and dots; Wiley-Interscience – John Wiley & sons, ltd; 4th Edition, 2016
7. P. M. Tiwari, K. Vig, V. A. Dennis and S. R. Singh; Functionalized Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications; Nanomaterials 1 (2011), 31-63
8. A. Šalić, A. Tušek, B. Zelić; Application of microreactors in medicine and biomedicine; Journal of Applied Biomedicine, 10 (2012): 137–153
9. G. E. Moore; Cramming more components onto integrated circuits; Electronics 38, Number 8 (1965), 114-117
10. I. Tuomi; The lives and the death of Moore's law; Joint research centre, Institute for Prospective Technological Studies; 2002
11. S. W. Hla; STM Single Atom/Molecule Manipulation and Its Application to Nanoscience and Technology; Critical Review article, J. Vac. Sci. Tech. 1, (2005)


12. T. D. T. Ung, T. K. C. Tran, T. N. Pham, D. NghiaNguyen, D. K. Dinh and Q. L. Nguyen; CdTe and CdSe quantum dots: synthesis, characterizations and applications in agriculture; Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 3 (2012) 40-49
13. D. Vasudevana, R. R. Gaddamb, A. Trinchic, I. Cole; Core-Shell Quantum Dots: Properties and Applications, Journal of Alloys and Compounds 636 (2015) 395–404
14. J. Liu , Y. Xue , M. Zhang , and L. Dai; Graphene-based materials for energy applications; Materials Research Society; Mrs Bulletin, Volume 37 (2012), 27701-27709
15. D Reyes-Coronado, G Rodriguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira , C Cab, R de Coss and G Oskam; Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile; Nanotechnology 19 (2008) 145605-145613
16. Q. Yi, H. Wang, S. Cong, Y. Cao, Y. Wang, Y. Sun, Y. Lou, J. Zhao, J. Wu and G. Zou; Self-Cleaning Glass of Photocatalytic Anatase TiO₂-Carbon Nanotubes Thin Film by Polymer-Assisted Approach; Nanoscale Research Letters (2016) 11; 457-464
17. P. Liu; Synthesis of TiO₂-based nanostructures by hydrothermal method and their applications; Griffith School of Environment, Griffith University, Doctoral thesis, 2011
18. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino & K. Niihara; Formation of titanium oxide nanotube; Langmuir 14 (1998); 3160-3163
19. P. Umek, R. Cerc Korošec, B. Jančar, R. Dominko, and D. Arčon, The influence of reaction temperature on the morphology of sodium titanate 1D nanostructures and their thermal stability, J Nanosci. Nanotechnol. 7 (2007) 3502–3508.
20. A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, Dhayalan Velauthapillai, S. Agilan, R. balasundaraprabhu; Effect of reaction time on the formation of TiO₂ nanotubes prepared by hydrothermal method; Optik – International journal for light and electron optics; Volume 126, Issue 20 (2015); 2491-2494
21. D. S. Lee, S. Y. Lee, K.Y. Rhee, S.J. Park; Effect of hydrothermal temperature on photocatalytic properties of TiO₂; Current Applied Physics, Volume 14, Issue 3, (2014) 415-420

22. A. Tighineanu; Electrical conductivity of TiO₂ nanotubes; Doctoral thesis; University of Nürnberg, Technical department; 2014
23. L. Dai, C.H. Sow, C.T. Lim and V.B.C. Tan; Metal Oxide Nanowires – Structural and Mechanical Properties; Nanowires – Fundamental Research; (2011) 523 - 539
24. L. Zennaro, M. Magro, F. Vianello, A. Rigo, G. Mariotto, M. Giarola, E. Froner and M. Scarpa; Stable Aqueous Solutions of Naked Titanate Nanotubes; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; ChemPhysChem 14 (2013) 2786 – 2792
25. C.A. Grimes and G.K. Mor, Material Properties of TiO₂ Nanotube Arrays: Structural, Elemental, Mechanical, Optical, and Electrical, TiO₂ Nanotube arrays; Springer Science - Business Media (2009); 67 – 113
26. A. A. Mohammed, A. S. Said Ahmad, W. A. Azeez; Fabrication of Dye Sensitized Solar Cell Based on Titanium Dioxide (TiO₂); Advances in Materials Physics and Chemistry 5, 2015,361-367
27. G. Kenanakis, N. Katsarakis; Chemically grown TiO₂ on glass with superior photocatalytic properties; Journal of Environmental Chemical Engineering 2 (2014) 1748–1755
28. M. Salehi, H. Hashemipour, M. Mirzaee; Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder; American Journal of Environmental Engineering 2012; 2(1); 1-7
29. A. M. Tayeb, D. S. Hussein; Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity for Methylene Blue; American Journal of Nanomaterials 3; 2015, No. 2, 57-63
30. C. Jeffrey Brinker; Dip-Coating; Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films, © Springer-Verlag Wien 2013, 1; 233-260
31. J. Puetz, M.A. Aegerter; Dip-Coating Tehniques; Sol-gel technologies for Glass producers and users; Springer Science – Business Media New York; 2004
32. A. Berni, M. Menning, H. Schmidt; Doctor blade; Sol-gel technologies for glass producers and users, Chapter 2.2.8., 2011; 84 - 89

33. M. V. Nissi et al.; Thin Film Deposition Techniques – Step Towards more Sustainable Packages; VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland; Research paper; 2010
34. S. Šegota, L. Ćurković, D. Ljubas, V. Svetličić, I. Fiamengo Houra, N. Tomašić; Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol–gel TiO₂ films; *Ceramics International* 37 (2011) 1153–1160
35. L. Frank, M. Hovorka, Š. Mikmeková, E. Mikmeková, I. Müllerová and Z. Pokorná; Scanning Electron Microscopy with Samples in an Electric Field; *Materials* 5 (2012), 2731–2756
36. D. B. Murphy; Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging; Wiley and Sons Ltd., 2001., 566 - 578
37. B. Fultz, J. M. Howe; Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials; 764 - 784, Springer, 2013.
38. G. E. A. Swann and S. V. Patwardhan; Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for assessing biogenic silica sample purity in geochemical analyses and palaeoenvironmental research; *Clim. Past*, 7 (2011), 65–74
39. D. Dollimore; Thermal Analysis-Definitions, Codes of Practice, and Nomenclature” in Characterization of Materials, 1st ed., Vol.1, (2002) 337–344
40. B. M. Weckhuysen; In-situ Spectroscopy of Catalysts; (2014) Chapter 12 – UV-Vis Spectroscopy; American Scientific Publishers; 203-210
41. <https://imagej.nih.gov/ij/features.html> (pristupljeno 15.6.2017. u 18:30)
42. I. Minga; V. Mandić; I. Brnardić; S. Kurajica; Titanate nanotubes: synthesis, characterization and photocatalytic activity; *Materials, Wear, Recycling, Zagreb: HDMT*, (2015) str. 261-270
43. J. Mani, H. Sakeek, S. Habouti, M. Dietze, M. Es–Souni, Macro–meso-porous TiO₂, ZnO and ZnO–TiO₂-composite thick films. Properties and application to photocatalysis, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 379–385

44. S. S. Latthe, S. Liu, C. Terashima, K. Nakata. A. Fujishima, Transparent, adherent, and photocatalytic SiO₂-TiO₂ coatings on polycarbonate for self-cleaning applications, *Coatings* 4 (2014) 497–507.
45. F. Maxim, P. Ferreira, P. M. Vilarinho, Influence of the neutralization process on the preparation of titanate nanotubes by hydrothermal synthesis, *J. Porous Mater.* 18 (2011) 37–45
46. T. Kubo; K. Sugimoto, T. Onoki, Y. Yamasaki, A. Nakahira, Effects of additives on microstructures of titanate based nanotubes prepared by the hydrothermal process, *Mater. Trans.* 50 (2009) 1054–1059.
47. S. Kurajica, E. Tkalčec, V. Mandić, J. Schmauch, Mullite crystallization kinetics of lanthanum doped sol-gel derived precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 377–383.
48. A. León, P. Reuquen, C. Garín , R. Segura, P. Vargas, P. Zapata and P. A. Orihuela; FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol; *Appl. Sci.* 7 (2017), 49-58
49. Yin WX¹, Liu JZ, Gao LP, Jiang JL, Wang ZH; Investigation of FTIR spectra analysis on carbon dioxide absorption with improved amine solution; *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi* 5; 2011 May 31:1241-4
50. M. Miskam, N.K.A. Bakar, S. Mohamad; Preparation and characterization of new sol-gel titanium(IV) butoxide-cyanopropyltriethoxysilane hybrid sorbent for extraction of polar aromatic amines; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 67 (2013), 121–129
51. D. V. Bavykin and F. C. Walsh, *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*, RSC, Cambridge 2010; 265-278
52. D.V. Bavykin, K.E. Redmond, B.P. Nias, A.N. Kulak, F.C. Walsh, The effect of ionic charge on the adsorption of organic dyes onto titanate nanotubes, *Aust. J. Chem.* 63 (2010) 270–275

ŽIVOTOPIS

 Osnovnu školu Jakovlje u Jakovlju završio sam 2007. godine s odličnim uspjehom. Nakon osnovne škole, pohađao sam prirodoslovno-matematički smjer Gimnazije Lucijana Vranjanina u Zagrebu. Maturirao sam 2011. godine sa odličnim uspjehom. Iste godine upisao sam preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, kojega sam završio 2015. godine završnim radom „Silika nanočestice dopirane organskim bojilima” pod vodstvom doc. dr. sc. Ivane Steinberg. Iste godine upisao sam diplomski studij na istome smjeru istoga fakulteta, modul Specifični materijali i napredne tehnologije, kojeg trenutno završavam. U slobodno vrijeme aktivno igram košarku, sviram gitaru i bavim se izrađivanjem drvenih instrumenata.